Synthese und Eigenschaften monomerer und polymerer 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en-eisen(II)-Komplexe mit ungesättigten bisaxialen Liganden

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Jürgen W. Koch
aus Großgartach

1984

Synthese und Eigenschaften monomerer und polymerer 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-eneisen(II)-Komplexe mit ungesättigten bisaxialen Liganden

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Jürgen W. Koch
aus Großgartach

1984

Tag der mündlichen Prüfung:		25. September 1984
Dekan	:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Für Karin

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit	2
1.3	Klassifizierung Organischer Leiter	7
1.4	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen	9
1.5	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	15
1.6	Metallkomplexe des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en (TIM), Darstellung, Eigenschaften und Struktur	28
2.	Aufgabenstellung	32
3.	Ergebnisse	37
3.1	Vorbemerkungen	37
3.2	Synthese von Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (2)	39
3.3	Synthesen von FeTIM-Komplexen mit Eisen-Acetylen-Bindung	43
3.3.1	Synthese von FeTIM-Komplexen mit Eisen-Halogen-Bindung	44
3.3.2	Infrarot-Spektroskopie	49
3.3.3	Synthese von Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (4)	50
3.3.3.1	Umsetzung von 2 mit Phenylethinyllithium (14a)	50

3.3.3.2 Umsetzung von 3a mit Phenylacetylen (15) in Diethylamin unter Kupfersalzkatalyse 54
3.3.3.3 Umsetzung von 3a mit Phenylethinyllithium (14a), Phenylethinylkupfer (14b) und Phenylethinylmagnesiumchlorid (14c) 55
3.3.3.4 Umsetzung von $FeTIMF_2$ (3d) mit 1-Trimethylsilylphenylacetylen (14d) 56
3.3.3.5 Infrarot-Spektroskopie 57
3.3.4 Versuche zur Synthese von Poly(ethinyl)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (5)..... 59
3.3.5 Diskussion 63
3.4 Synthese und Eigenschaften von monomeren Bisaddukten $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6) 66
3.4.1 Vorbemerkungen 66
3.4.2 Synthese von 4-Isocyanopyridin 67
3.4.3 Synthese der monomeren Bisaddukte 6 69
3.4.4 IR- und FIR-Spektroskopie 72
3.4.5 UV/VIS-Spektroskopie 90
3.4.6 Kernresonanzspektroskopie 94
3.5 Synthese und Eigenschaften von Polymeren 7 mit neutralen Brückenliganden 98
3.5.1 Pyrazin (8a) als Brückenligand 98
3.5.1.1 Vorbemerkungen 98
3.5.1.2 Synthese des Polymeren 7a 99
3.5.1.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 103
3.5.2 4,4'-Bipyridin (8b) als Brückenligand 109
3.5.2.1 Vorbemerkungen 109

3.5.2.2 Synthese des Polymeren 7b 109
3.5.2.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 112
3.5.3 1,4-Diisocyanobenzol (8c) als Brückenligand 116
3.5.3.1 Vorbemerkungen 116
3.5.3.2 Synthese des Polymeren 7c 116
3.5.3.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 117
3.5.4 3-Cyanopyridin (8d) und 4-Cyanopyridin (8e) als Brückenliganden 121
3.5.4.1 Vorbemerkungen 121
3.5.4.2 Synthese der Polymeren 7d und 7e 123
3.5.4.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 125
3.5.5 4-Isocyanopyridin (8f) als Brückenligand 129
3.5.5.1 Vorbemerkungen 129
3.5.5.2 Synthese des Polymeren 7f 129
3.5.5.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 130
3.5.6 Thiazol als Brückenligand 133
3.6 Synthese und Eigenschaften von Polymeren 9 mit Imidazolat, Triazolat und Tetrazolat als Brückenliganden 134
3.6.1 Vorbemerkungen 134
3.6.2 Synthese der Polymeren 9 137
3.6.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie 140
4. Leitfähigkeitsmessungen 146
4.1 Vorbemerkungen 146
4.2 Meßprinzip und Meßapparatur 147
4.3 Meßergebnisse und Diskussion 148
4.4 Dotierungsversuche 150
5. Zusammenfassung 151

6. Experimenteller Teil 156
6.1 Vorbemerkungen 156
6.2 Synthesen 159
6.2.1 Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (2) 159
6.2.2 (Chloro)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)hexa-fluorophosphat (12) 161
6.2.3 Dichloro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II) (3a) . 162
6.2.4 Tetraphenylarsoniumfluorid-Hydrat (13b) 163
6.2.5 Difluoro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (3d) . 164
6.2.6 Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II) (4) 164
6.2.7 Umsetzung von $FeTIMCl_2$ (3a) mit Dilithio-acetylen (16) 165
6.2.8 Bis(pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6a) 166
6.2.9 Acetonitril(pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (18a) 167
6.2.10 (μ-Pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat)-Hydrat (7a) ... 168

6.2.11 Bis(4,4'-bipyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6a) 169

6.2.12 (μ-4,4'-Bipyridin)bis[(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II)]tetra(hexafluorophosphat) (19) 170

6.2.13 (μ-4,4'-Bipyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (7b) 170

6.2.14 1,4-Diisocyanobenzol (8c) 171

6.2.15 (μ-1,4-Diisocyanobenzol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (7c) 171

6.2.16 Addukte 6d, 6i, 7d, 18e von FeTIM mit 2-Cyanopyridin, 3-Cyanopyridin und 4-Cyanopyridin als Liganden 172

6.2.17 (μ-4-Cyanopyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat)-Hydrat (7f) ... 174

6.2.18 4-Isocyanopyridin (8f) 174

6.2.19 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von FeTIM-Addukten 6k, 6f, 7f mit Phenylisonitril und 4-Isocyanopyridin 176

6.2.20 Bis(benzonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6h) 178

6.2.21 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 6g,6l,6m; $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$, L = Pyridin, 3,5-Dimethylpyridin, Thiazol 178

6.2.22 Bis(4-aminopyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6n) 179

6.2.23 FeTIM-Addukte 6o-q mit Methylpyrazin, 2,6-Dimethyl-pyrazin und Chlorpyrazin als Liganden 180

6.2.24 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ 6r, 6u, 6v, (L = Imidazol, N-Methylimidazol und 4-Methylimidazol) 181

6.2.25 Bis(triazol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6s) und Bis(tetrazol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6t) 183

6.2.26 Synthese der Polymeren 9a-c $[FeTIM(\mu\text{-}L)]_n(PF_6)_n$, L = Imidazolat, Triazolat, Tetrazolat 184

7. Literatur 187

Verwendete Abkürzungen:

Ar	Aromat
bpy	4,4'-Bipyridin
bpyac	4,4'-Bipyridylacetylen
br	breit
Clpyz	Chlorpyrazin
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon
dib	1,4-Diisocyanobenzol
dmgH	Dimethylglyoximato
dmit	1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat
DMSO	Dimethylsulfoxid
dpgH	Diphenylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
et	Ethyl
Fp	Festpunkt, Schmelzpunkt
Hp	Hemiporphyrazinato
im^-/imH	Imidazolat/Imidazol
L	Ligand
Lsm	Lösungsmittel
M	Metall
Mac	Macrocyclus
m	mittel (Intensität im IR)
m	Multiplett (im NMR)
Δ m	Massenverlust

me	Methyl
meCN	Acetonitril
4-meimH	4-Methylimidazol
meo	Methoxy
me_2py	3,5-Dimethylpyridin
mepyz	Methylpyrazin
me_2pyz	2,6-Dimethylpyrazin
Nc	Naphthalocyaninato
NH_2py	4-Aminopyridin
N-meim	N-Methylimidazol
NMP^+	N-Methylphenazinium
OEP	Octaethylporphyrinato
Pa	Pascal (1 Pa = 0,0075 Torr)
Pc	Phthalocyaninato
ph	Phenyl
phCN	Benzonitril
phNC	Phenylisonitril
pNTPP	Tetra(p-nitrophenyl)porphinato
PPc	Polyphthalocyaninato
py	Pyridin
pyCN	Cyanopyridin
pyNC	4-Isocyanopyridin
pyz	Pyrazin
RT	Raumtemperatur
S	Siemens (Ohm^{-1})
s	Singulett
sh	Schulter
st	stark

T	Temperatur
t	Triplett
TAP	Tetraazaporphyrinato
TBP	Tetrabenzoporphyrinato
t-bu	tert.-Butyl
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
tet^-/tetH	Tetrazolat/Tetrazol
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
thz	Thiazol
TIM	2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecatetra-1,3,8,10-en
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP	Tetraphenylporphinato
tri^-/triH	1,2,4-Triazolat/1,2,4-Triazol
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	Tetrazin
w	schwach

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Makromolekularen Stoffen kommt aufgrund ihres breiten Eigenschaftsspektrums in allen Bereichen sowohl der Natur als auch der Technik eine wichtige Bedeutung zu. Künstlich hergestellte Polymere verdrängen immer mehr natürliche Werkstoffe und erobern sich neue Einsatzbereiche. Ihre mechanischen Eigenschaften können denen von Metallen gleichwertig oder sogar überlegen sein. Die elektrische Leitfähigkeit aber war bis vor wenigen Jahren ein "Vorrecht" der Metalle und Halbmetalle. Organische Polymere fanden ausschließlich Anwendung als Isolatoren[1]. Gravierende Nachteile der elektrisch leitfähigen metallischen Werkstoffe sind jedoch das hohe spezifische Gewicht, die manchmal ausgeprägte Korrosionsanfälligkeit, eingeschränkte Verfügbarkeit und in einigen Fällen die hohen Kosten.

Wo geringe elektrische Leitfähigkeit von Kunststoffen erwünscht ist, behilft man sich durch Einarbeiten von Ruß, Graphit, Kohlefasern, Metallpulvern, -fasern oder -flakes in die isolierenden Polymeren[2-7].
Für ein Material, das z.B. Ultra-Hochfrequenz abschirmen soll, erfordert dies einen Gehalt von etwa 40 % Kohlefasern[8,9] mit den entsprechenden Nachteilen für die mechanischen Eigenschaften.

Dies führte in neuester Zeit zu einer stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der "Organischen Leiter", die die elektrischen Eigenschaften der Metalle mit den Vorteilen von organischen Polymeren vereinigen. Diese könnten nach den bekannten Verfahren der Kunststoff-Industrie zu Filmen, Folien, Fasern oder Werkstücken verarbeitet und anstelle von Metallen verwendet werden[10-12].

Potentielle Anwendungsmöglichkeiten sind elektromagnetische und elektrostatische Abschirmungen[6,12], Solarzellen[13-16], Photogalvanische Zellen[17-18], wiederaufladbare Batterien[19-23], nichtkorrodierende Elektroden[24], Halbleiterbauelemente[25,26] u.a.

Neben diesen interessanten technischen Aspekten hat insbesondere auch das Interesse der Festkörper- und Halbleiterphysiker an der Erforschung der Struktur-Leitfähigkeitsbeziehung[27] die Suche nach neuen, elektrisch leitfähigen Substanzen erheblich stimuliert.

1.2 Elektrische Leitfähigkeit[28]

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit[a] (gemessen in $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ oder $S\cdot cm^{-1}$) ist definiert als der Kehrwert des spezifischen Widerstandes. Sie beschreibt den elektrischen

---

a) Zur Vereinfachung soll im folgenden für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ die Bezeichnung Leitfähigkeit verwendet werden.

Ladungstransport pro Einheitsfläche und Einheit des angelegten elektrischen Feldes[a].

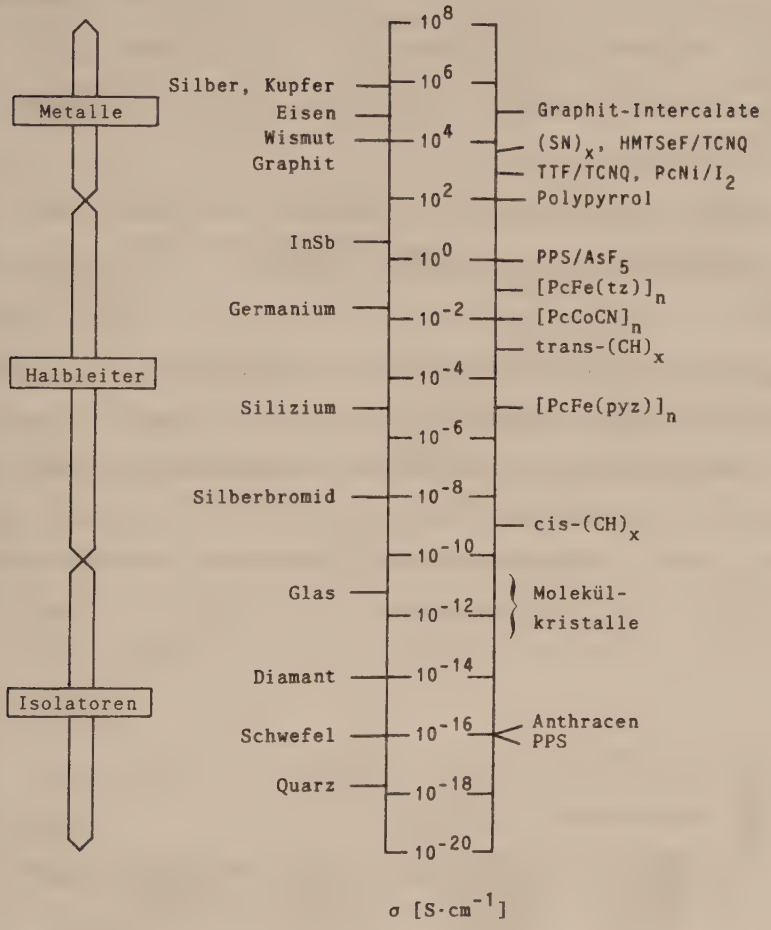


Abb. 1: Elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Materialen bei Raumtemperatur.

---

a) Vergleiche Lehrbücher der Physik, z.B.[29,30]

Abb. 1 zeigt eine Übersicht über die Leitfähigkeit einiger ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur.

Der Transport der elektrischen Ladung erfolgt im allgemeinen durch Elektronen (in einigen Fällen auch durch Ionenleitung[31]), da nur diese im Festkörper ausreichende Beweglichkeit haben.

Die elektronische Struktur von hochgeordneten Festkörpern kann am einfachsten anhand eines Bändermodells[29,32,33] beschrieben werden.

Danach bilden sich durch Linearkombination von Atom- und Molekülorbitalen beim Zusammenbau des Kristalls neue, im Prinzip über den ganzen Körper ausgedehnte Energiebänder, wobei das oberste vollbesetzte als Valenzband und das niedrigste unbesetzte als Leitfähigkeitsband bezeichnet werden (vergl. Abb. 2).

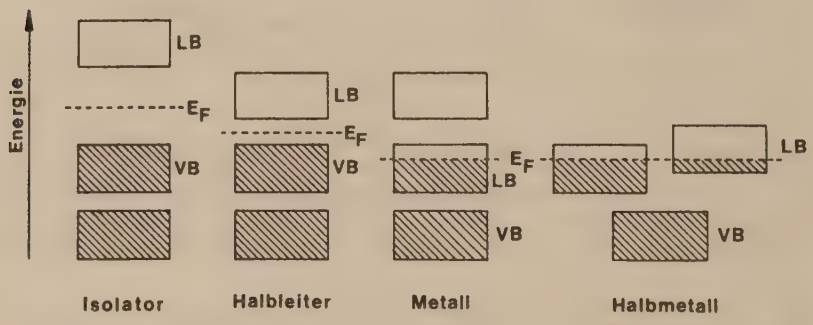


Abb. 2: Bändermodell von Festkörpern.

In Metallen überlappt das Leitfähigkeitsband mit dem Valenzband oder das Leitfähigkeitsband ist selbst nur teilweise besetzt. Dadurch sind die energiereichsten Elektronen ohne zusätzliche Anregung frei beweglich. Sie sind über den gesamten Kristall delokalisiert (Elektronengasmodell). Mit steigender Temperatur werden die Elektronen zunehmend an schwingenden Gitterbausteinen gestreut, was zu einer Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Bei Eigenhalbleitern ist das volle Valenzband vom leeren Leitfähigkeitsband durch eine Energielücke (0,2 bis 2,5 eV[28]) getrennt, die durch thermische Anregung überwunden werden muß. Daraus resultiert mit zunehmender Temperatur ein Leitfähigkeitsanstieg durch eine zunehmende Zahl von freien Ladungsträgern. Als solche fungieren nicht nur Elektronen im Leitfähigkeitsband, sondern auch im Valenzband ist Leitfähigkeit durch Wanderung von Leerstellen (Löcherleitung) möglich[a]. Beim absoluten Temperaturnullpunkt wird der Halbleiter zum Isolator.

Durch chemische Reaktion mit Oxidations- und Reduktionsmitteln oder durch Einbau von Fremdatomen in den Kristallverband (Dotierung) werden Elektronen ins Leitfähigkeitsband gebracht bzw. aus dem Valenzband entfernt. Dadurch erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit in der Regel um mehrere Größenordnungen ("extrinsische" Leitfähigkeit).

---

[a] Wenn die Leitfähigkeit eines Stoffes ausschließlich auf die Bildung von solchen Elektron-Loch-Paaren zurückzuführen ist, spricht man von "intrinsischen" Halbleitern"

Isolatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Energielücke zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband durch thermische Anregung nicht überwunden werden kann, so daß keine freien Ladungsträger mehr zur Verfügung stehen.

Während die Leitfähigkeit von Metallen von der Raumrichtung unabhängig (isotrop) ist, zeigen synthetische Leiter (bedingt durch den eindimensionalen molekularen Aufbau) eine ausgeprägte Anisotropie der optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften[34], d.h. die Leitfähigkeit entlang einer Raumachse kann die Leitfähigkeit entlang der beiden anderen Raumachsen um mehrere Größenordnungen übersteigen.

Eine Reihe von Metallen und Metallegierungen[35], sowie einige organische Radikalkationensalze[36-40] und das Poly(schwefelnitrid)[41] werden unterhalb einer bestimmten Sprungtemperatur supraleitend. Dabei verschwindet aus quantenmechanische Gründen jegliche Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem umgebenden Gitter, so daß diese sich vollkommen ungehindert bewegen können[42-45].
Eine exakte mikroskopische Theorie dieses Effekts stammt von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFER[46] (BCS-Theorie).

Die höchste, bis heute bekannte Sprungtemperatur liegt bei 21 K[35]. Der Wunsch, die Sprungtemperaturen wesentlich zu erhöhen, eventuell sogar bis zur Raumtemperatur, konnte noch nicht realisiert werden. Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die kritischen Temperaturen der bekannten Typen von Supraleitern 40 K nicht übersteigen können.

Durch einen vom Elektron-Phonon-Mechanismus grundsätzlich abweichenden "Excitonenmechanismus"[47,48], bei dem die Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf einer elektronischen Polarisation des Moleküls beruht, sollte es möglich sein, Hochtemperatur-Supraleiter mit Sprungtemperaturen über 80 K herzustellen[49].

LITTLE[50,51] schlug mehrere Modellsubstanzen vor, in denen stark polarisierbare Substituenten eine effektive Anziehung zwischen Leitungselektronen sichern sollen. Wenn die Anziehung größer wird als die direkte Coulomb-Abstoßung, sollte das System in den supraleitenden Zustand übergehen.

Trotz vielfältiger Anstrengungen gelang es aber bis heute nicht, auch nicht bei tiefer Temperatur, eine Excitonen-Leitfähigkeit nachzuweisen.

1.3 Klassifizierung Organischer Leiter

Nach der Größe der spezifischen Leitfähigkeit teilt man die bekannten Materialien ein in:

- Isolatoren mit spezifischen Leitfähigkeiten von weniger als 10^{-10} S·cm^{-1}
- Halbleiter mit spezifischen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-10} und 10^{2} S·cm^{-1}
- Metallische Leiter mit spezifischen Leitfähigkeiten größer als 10^{2} S·cm^{-1}
- Supraleiter mit im Prinzip unendlich hoher Leitfähigkeit

Die Unterscheidung zwischen Halbleiter und Metall wird allerdings besser nach der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit getroffen.

Aus chemischer Sicht erscheint aber eine Einteilung nach strukturellen Kriterien wesentlich zweckmäßiger:

- Konjugierte Polyene,
  z.B. Polyacetylen[52,53], Polydiacetylen[54-56], Poly-(p-phenylen)[57-59], Poly(p-phenylensulfid)[60,61], Polypyrrol[62-63]

- Charge-Transfer-Komplexe, Radikalkationsalze und Radikalanionsalze[64,65],
  z.B. Perylen·I_3[66], TTF·TCNQ[67], $(TMTSF)_2PF_6$[40], NMP^+TCNQ^- [68]

- Metallorganische Polymere mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung[69-71] oder mit Metall-Ligand-Metall-Verknüpfung[72],
  z.B. $PcNiI_{1,0}$[73,74], $[PcSiOI_y]_n$[75,76], $[PcMFI_y]_n$[77-79], PPcCu[80], Polyferrocen-Derivate[81], Alkinyl-Kupfer-Verbindungen[82,83]

- Anorganische Verbindungen,
  z.B. $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 2,6\ H_2O$[84,85], $(SN)_x$[41,86]

In zahlreichen neueren Publikationen[10,87-101], Monographien[102-111] und Konferenzberichten[112-117] werden diese Verbindungsklassen, ihre Eigenschaften und Leitungsmechanismen ausführlich diskutiert.

Wegen der strukturellen Verwandtschaft zu den in dieser Arbeit behandelten Verbindungen soll hier nur auf die makrocyclischen Metallkomplexe näher eingegangen werden.

1.4 Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen

Nachdem 1948 erstmalig Leitfähigkeitsmessungen an Phthalocyaninen publiziert wurden[118,119], konzentrierten sich die in der Folge durchgeführten Arbeiten im wesentlichen auf drei Strukturtypen:

- Flächenpolymerisierte Metallphthalocyanine
- Makrocyclische Metallkomplexe mit direktem Metall-Metall-Kontakt
- Überbrückte makrocyclische Metallkomplexe.

Die Leitfähigkeit von in der Fläche polymerisierten Phthalocyaninen[120,121] (Siehe Abb. 3) übersteigt wahrscheinlich als Konsequenz des ausgedehnten π-Systems die von niedermolekularen Analogen um mehrere Größenordnungen[a].
Die höchsten Werte liegen bei 10^{-1} S·cm^{-1} für PPcCu[122,123], können jedoch in Abhängigkeit von der Präparationstechnik stark variieren[124].

---

a) vergl. loc. cit. 121 und dort zitierte Literatur.

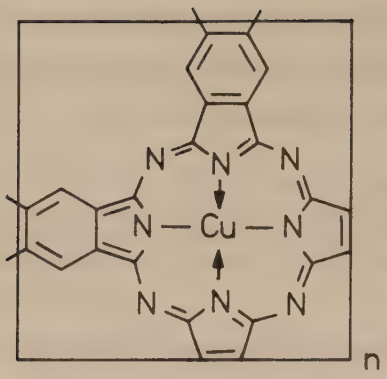


Abb. 3: Idealisierte Struktur von flächenpolymerisierten Metallphthalocyaninen.

Undotierte Metallphthalocyanine kristallisieren mit Ausnahme des Bleiphthalocyanins[125] in der in Abb. 4a schematisch dargestellten Anordnung.

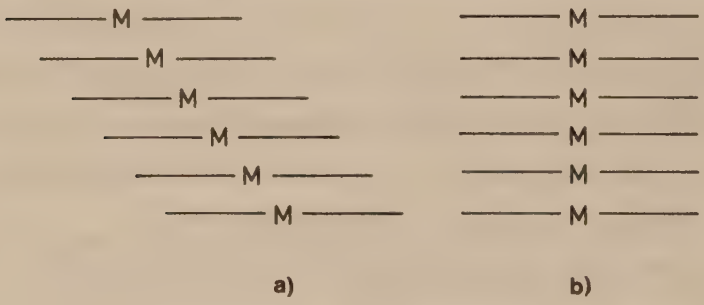


Abb. 4: Schematisierte Anordnung von planaren makrocyclischen Metallkomplexen im Kristall
M = Metall, | = Makrocyclus

Hohe Leitfähigkeit kann aber nur bei einer linearen Stapelanordnung entsprechend Abb. 4b mit direktem Metall-Metall-Kontakt und π-π-Überlappung der Metallmakrocyclen erwartet werden. Reine Metallphthalocyanine (ausgenommen das PcPb) sind deshalb Isolatoren mit Einkristall-Leitfähigkeiten unter 10^{-10} $S \cdot cm^{-1}$ [28,126]. Höhere Werte, die vereinzelt berichtet werden[127], haben ihre Ursache in der mangelnden Reinheit der Verbindungen oder in partieller Dotierung durch Luftsauerstoff[128].

Die Leitfähigkeiten von polykristallinen Materialien liegen i.a. ein bis zwei Größenordnungen unter den von Einkristallen[a].

Metallphthalocyanine (PcM)[73,129,130] bilden ebenso wie andere planare makrocyclische Systeme (z.B. Tetrabenzoporphyrine (TBPM)[131], Oktamethyltetrabenzoporphyrine (OMTBP)[132,133], Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene (taaM)[134-138], Oktaethylporphine (OEPM)[139], Tetramethylporphine (TMPM)[140,141], Glyoximato-Komplexe ($(dmgH)_2$)[142-144], u.A., vergl Abb 5) bei der Dotierung mit Jod oder Brom hochleitfähige Verbindungen mit Kolumnarstruktur[69,71,145,146].
Die Leitfähigkeiten erreichen Werte bis 1000 $S \cdot cm^{-1}$ für $PcNiI_{1,0}$[74,147].

---

[a] Diese empirische Regel gilt nicht nur für Phthalocyanine, sondern auch für viele andere mikrokristalline leitende Materialien.

Der Ladungstransport erfolgt durch direkte π-π-Überlappung der Makrocyclen[148,149], in $TBPNiI_{1,0}$ auch zusätzlich über Metall-Metall-Wechselwirkungen[70,131].

Eine linear gestapelte Anordnung in undotierten und dotierten Systemen kann durch direkte Verknüpfung der zentralen Metallatome mit kurzen Brückenliganden erzwungen werden.

Beispiele sind die erstmals von Kenney[150,151] synthetisierten Phthalocyaninatometalloxane $[PcMO]_n$ (M = Si, Ge, Sn, siehe

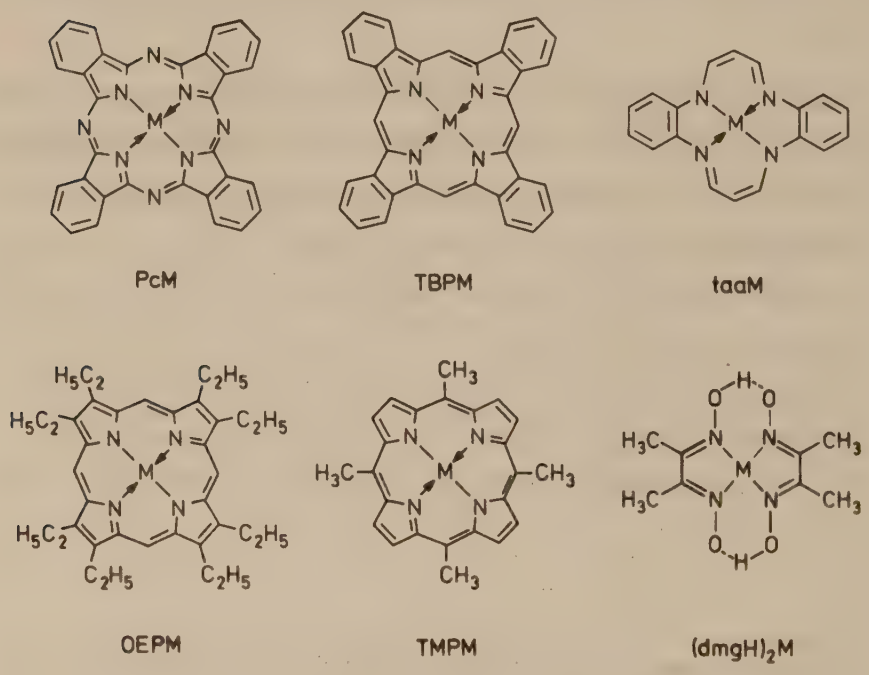


Abb. 5: Beispiele für makrocyclische Metallkomplexe zur Synthese von leitfähigen Verbindungen.

Abb. 6), die später von der Arbeitsgruppe von T.J. Marks[76,152-160] intensiv untersucht wurden und die ebenfalls von Kenney[78,161,162] bearbeiteten isostrukturellen Fluorometallphthalocyanine $[PcMF]_n$ (M = Al, Ga, In, Cr).

Die Polymetalloxane (M = Si, Ge) zeigen nach Dotierung mit Jod oder anderen Oxidationsmitteln[163] wie o- und p-Chloranil, 2,3-Dichlor-4,5-dicyan-p-chinon und Tetracyanethylen Leitfähigkeiten bis zu 1,4 $S \cdot cm^{-1}$ (für $[PcSiI_{1,55}]_n$[76]).

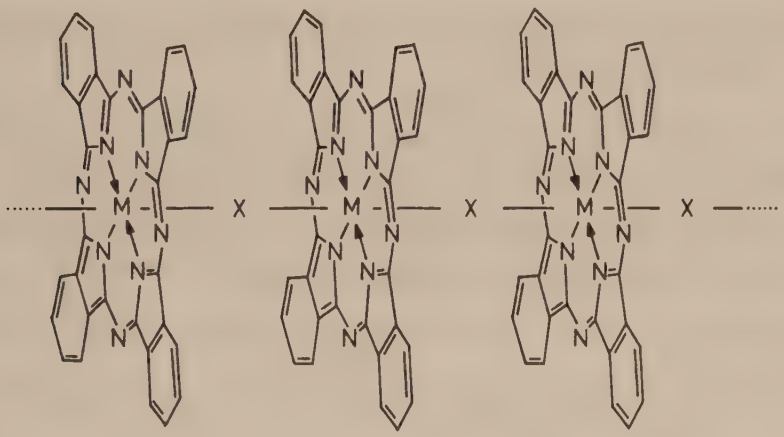


Abb. 6: Struktur polymerer überbrückter Phthalocyaninatometallkomlexe $[PcMX]_n$.
M = Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, X = O^{2-}
M = Ge^{4+}, X = S^{2-}
M = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, X = F^-

Bei Variation des zentralen Metallatoms erkennt man eine charakteristische Abhängigkeit vom Inter-Ring-Abstand[76]. Tauscht man Silicium (Inter-Ring-Abstand 330 pm in der dotierten Ver-

bindung) gegen das größere Germanium (348 pm), sinkt die maximal erreichbare Leitfähigkeit um eine Größenordnung.

Polymere mit Zinn als Zentralmetall zersetzen sich bei der Dotierung[76,164].

Mit Schwefel als Brückenligand konnte das Polymer $[PcGeS]_n$ synthetisiert werden, das allerdings von Dotierungsmitteln gespalten wird[165].

Alle bisher beschriebenen Metallkomplexe sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und deshalb nur heterogen (in Suspension) dotierbar.

Durch Einführung von sperrigen Substituenten (z.B. der tert.-Butyl-Gruppe) in der Peripherie des Phthalocyanin-Rings entstehen in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere, die deshalb auch homogen dotierbar sind[164,166,167]. Die Leitfähigkeiten dieser $[(t\text{-}bu)_4PcMO]_n$-Polymeren erreichen allerdings unabhängig von der Dotierungsmethode nur Werte bis 10^{-3} S·cm^{-1} (M = Si), bzw. 10^{-4} S·cm^{-1} (M = Ge).

Zu den Phthalocyaninatometalloxanen isostrukturelle Verbindungen wurden auch mit anderen Makrocyclen wie Tetraphenylporphin, Etioporphin oder Hemiporphyrazin beschrieben[120,163], jedoch bezüglich ihres Leitfähigkeitsverhaltens weniger genau studiert.

Die hohe Tendenz des Fluorid-Ions zur Brückenbildung zwischen elektrophilen Zentren wird in den Fluorometallphthalocyaninen $[PcMF]_n$ (M = Al, Ga, In, Cr)[77,79,168,169] und den Fluoro-

metallnaphthalocyaninen $[NcMF]_n$ (M = Al, Ga)[170,171] ausgenutzt. In einer Röntgenstrukturanalyse an PcGaF konnte gezeigt werden[172], daß das Fluorid-Ion vollkommen symmetrisch zwischen den Gallium-Atomen sitzt. Trotz des relativ großen Inter-Ring-Abstandes von 387,2 pm (in $[PcSiO]_n$, undotiert, 333 pm[153]) erhält man nach Dotierung Pulverleitfähigkeiten bis 0,12 $S \cdot cm^{-1}$ (für $[PcGaFI_{0,93}]_n$).

Die höchsten Leitfähigkeiten erreicht $[PcAlFI_{4,3}]_n$ mit $\sigma_{RT} = 5\ S \cdot cm^{-1}$.

Auch mit anderen Dotierungsmitteln wie $NOBF_4$ oder $NOPF_6$ wurden stabile leitende Verbindungen erhalten[173,174].

Die PcMF-Verbindungen beanspruchen vor allem wegen ihrer hohen thermischen Stabilität und Verarbeitbarkeit (sie können als Film auf Oberflächen aufsublimiert werden) besonderes Interesse.

1.5 Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters

1979 stellen M. HANACK, F.F. SEELIG UND J. STRÄHLE ein neues Konzept eines eindimensionalen Leiters vor[175]. Dieser neue Leitertyp besteht aus Übergangsmetallen mit tetragonal planarer Umgebung, welche über zweizähnige Brückenliganden, die ein oder zwei gekreuzte longitudinale π-Systeme enthalten, zu Polymeren verknüpft sind. Charakteristisch für dieses System ist die starre Konformation und die breite Variationsfähigkeit für Metall, Makrocyclus und Brückenligand.

Als Zentralmetalle kommen vor allem die Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe (Fe, Co, Ru, Rh) in Frage, welche eine Hexakoordination anstreben und die für den Leitungsmechanismus notwendigen Elektronen zur Verfügung stellen können.

Das Ligandensystem kann von strukturell sehr unterschiedlichen Makrocyclen gebildet werden. In Frage kommen neben Phthalocyanin-, Porphin- und Tetraazaannulenderivaten auch Dimethyl- und Diphenylglyoxim.

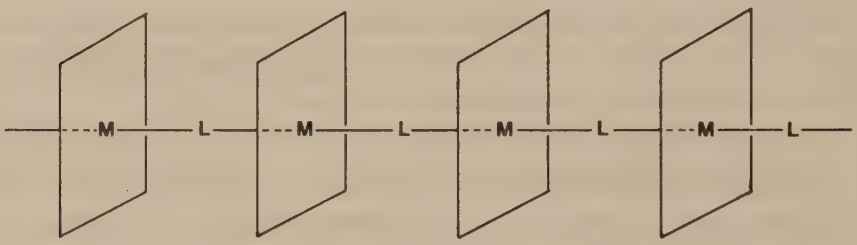


Abb. 7: Modell eines neuen eindimensionalen Leiters.

⬠ = planares, vierzähniges Ligandensystem

M = Metall, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt

L = linearer, zweizähniger Brückenligand mit durchkonjuguertem π-System

Der Brückenligand soll einerseits eine starke Bindung zum Metall ausbilden, um die Polymeren strukturell und chemisch zu stabilisieren, andererseits soll er ein durchkonjugiertes π-System enthalten, welches zur Ausbildung einer Bandstruktur entlang der zentralen Achse beiträgt. Dazu sind neutrale Do-

norliganden (Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol) prinzipiell ebenso geeignet wie einfach negativ (CN^-, SCN^-) oder zweifach negativ geladene Anionen (C_2^{2-}, NCN^{2-}).

Nach Extended-Hückel-Berechnungen von F.F. SEELIG[176] sollte für eine Modellverbindung mit Tetraazaporphin (TAP) als Makrocyclus, Eisen(II) als Zentralmetall und Acetylid-Brücken (vergl. Abb. 8) eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erwarten sein.

Das wichtigste Ergebnis der Rechnung ist, daß sich ein auf die zentrale Achse konzentriertes Kristallband der Symmetrie a_1 aus den d_{z^2}-Orbitalen des Eisens, den sp-Hybridorbitalen des Acetylens und einem kleinen Beitrag der freien Elektronenpaare am Stickstoff des Makrocyclus bildet, das vom Fermi-Niveau geschnitten wird und deshalb elektrische Leitfähigkeit verursacht. Die teilweise Besetzung wird nicht durch eine ungerade Elektronenzahl, sondern durch Überlappung mit einem leeren

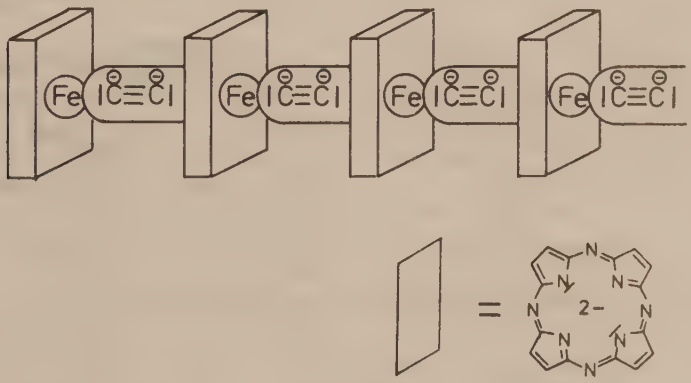
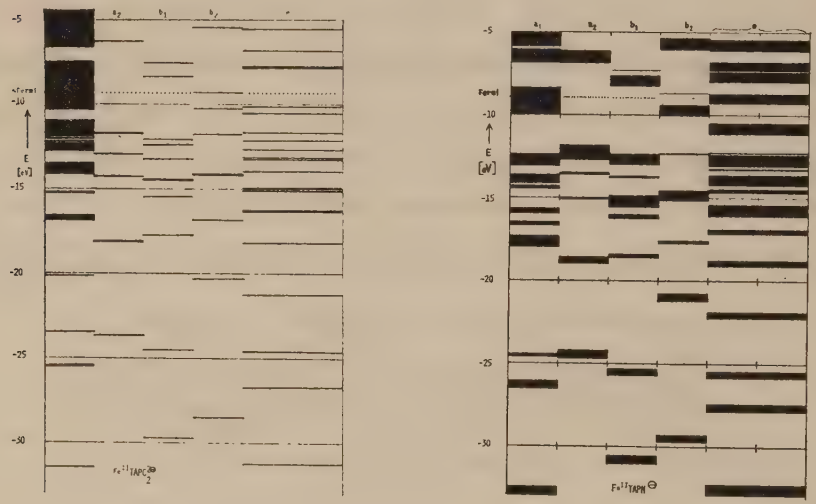


Abb. 8: Modellverbindung zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters.

Energieband verursacht. Die Bandstruktur kann mit den Begriffen der klassischen π-Konjugation nicht erklärt werden.

Bei Verwendung eines kürzeren Brückenliganden, z.B. des Nitrid-Ions (N^{3-}) führt die stärkere Wechselwirkung der Tetraazaporphineinheiten untereinander zu einer Verbreiterung aller Kristallbänder.

Die von F.F. SEELIG für die Rechnung zugrunde gelegte Verbindung mit Eisen als Zentralmetall und Acetylid-Brücken konnte allerdings noch nicht verifiziert werden.



$TAPFeC_2^{2-}$ $TAPFeN^-$

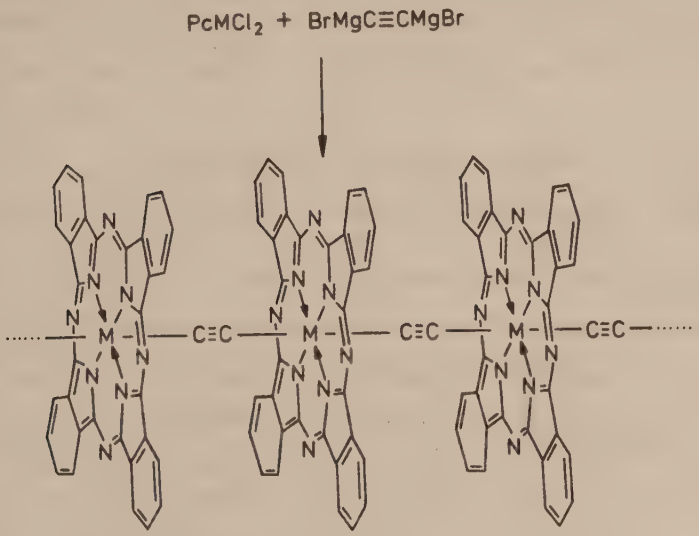
Abb. 9: Energieniveauschema zweier Modellsubstanzen.

Versuche, ein Polymer $[\text{-PcFeC}{\equiv}\text{C-}]_n^{2n-}$ zu synthetisieren, schlugen fehl[177]. Lediglich mit dem Phenylethinyl- und dem t-Butylethinyl-Anion als bisaxialen Liganden wurden hochreak-

tive Monomere der Zusammensetzung $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2]\cdot 7\ THF$ bzw. $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}t\text{-}bu)_2]\cdot 7\ THF$ erhalten.

Es gelang jedoch, eine große Zahl von polymeren Acetylen-überbrückten Porphyrazinato-, Phthalocyaninato- und Hemiporphyrazinato-Komplexen mit Metallen der IV. Hauptgruppe anstelle von Eisen als Modellsubstanzen zu synthetisieren[164,167,178-182].

Da diesen Zentralmetallen die für den Leitfähigkeitsmechanismus notwendigen d-Orbitale fehlen, ist nach Berechnungen von W. KOCH und F.F. SEELIG[183] eine geringe Leitfähigkeit mit Halbleiterverhalten zu erwarten. Dotierung sollte die Leitfähigkeiten wesentlich erhöhen, führt jedoch in der Praxis zur Zersetzung der Polymeren[182].



Schema 1: Synthese von polymeren $[PcM(C{\equiv}C)]_n$-Verbindungen (M = Si, Ge, Sn).

Die schon angesprochene Variabilität der Komponenten in diesem neuen Konzept geht so weit, daß auch ungesättigte, zweizähnige Brückenliganden verwendet werden können, die zum Zentralmetall nur eine koordinative, aber keine kovalente Bindung ausbilden.

Abb. 10 zeigt schematisch, welche Möglichkeiten der Bindung zwischen Brückenligand und Zentralmetall gegeben sind:

A) Zwei kovalente Bindungen

B) Zwei koordinative Bindungen

C) Eine kovalente und eine koordinative Bindung

Typ A ist in den bereits besprochenen Acetylen-Polymeren rea-

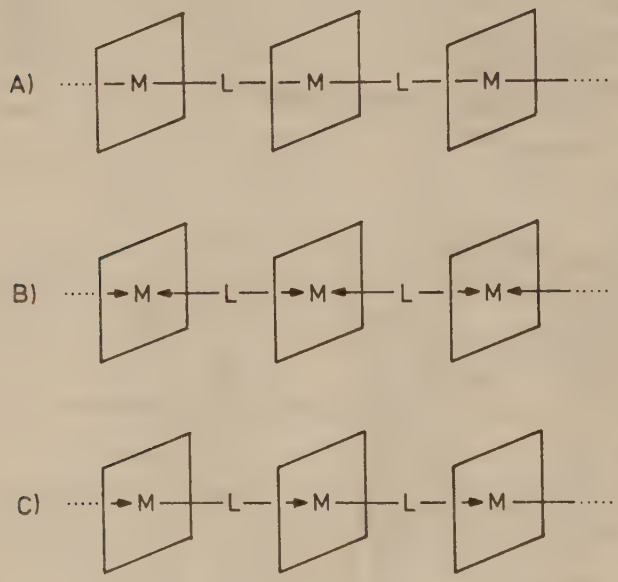


Abb. 10: Bindungsmöglichkeiten zwischen Metall und Brückenligand.

lisiert. K. FISCHER[184] gelang außerdem die Synthese von $[PcGe(N{=}C{=}N)]_n$ mit dem Carbodiimid-Dianion als Brückenligand.

Im Unterschied zu den Acetylen-Polymeren ist diese Verbindung mit Iod dotierbar und weist dann eine Raumtemperatur-Leitfähigkeit von 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ auf.

Bei der Synthese von Typ-B-Polymeren mit zwei koordinativen Bindungen zwischen Ligand und Zentralmetall können Makrocyclen, Zentralmetall und Brückenligand in sehr breitem Rahmen variiert werden[179,185-189].

Als Makrocyclen wurden neben Phthalocyanin (Pc), Hemiporphyrazin (Hp), Tetraphenylporphin (TPP), Dihydrodibenzotetraaza-[14]annulen (taa) und teilweise auch substituierten Derivaten das Bisdimethylglyoxim $(dmgH)_2$ und Bisdiphenylglyoxim $(dpgH)_2$ verwendet. Als zentrale Übergangsmetalle dienten Eisen, Ruthenium und Cobalt. Mögliche Brückenliganden sind Pyrazin (pyz), s-Tetrazin (tz), 4,4'-Bipyridin (bpy), 4,4'-Bipyridylacetylen (bpyac), 1,4-Diisocyanobenzol und substituierte 1,4-Diisocyanobenzole.

Einen Ausschnitt aus den sich daraus ergebenden Kombinationsmöglichkeiten repräsentieren die in Tab. 1 aufgelisteten monomeren $MacML_2$ und polymeren $[MacML]_n$-Verbindungen.

Auffallend ist die vergleichsweise hohe Leitfähigkeit insbesondere der PcFe-Polymeren mit tz, dib und pyz als Brückenliganden, welche ohne äußere Dotierung erreicht wird.

Tab. 1: Leitfähigkeiten von monomeren und polymeren makrocyclischen Metallkomplexen mit bisaxialen Liganden[a].

Verbindung (Monomer)	σ_{RT} [S·cm^{-1}]	Verbindung (Dimer,Polymer)	σ_{RT} [S·cm^{-1}]	Ref.
$PcFe(pyz)_2$	$2\cdot10^{-12}$ c	$[PcFe(pyz)]_n$	$1\cdot10^{-6}$ e	190-192
$me_8PcFe(pyz)_2$	$3\cdot10^{-9}$ c	$[me_8PcFe(pyz)]_n$	$9\cdot10^{-6}$ e	190
$meo_8PcFe(pyz)_2$	$1\cdot10^{-8}$ c	$[meo_8PcFe(pyz)]_n$	$5\cdot10^{-6}$ e	190
$Cl_{16}PcFe(pyz)_2$	$2\cdot10^{-12}$ c	$[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$	$3\cdot10^{-11}$ c	190
$PcRu(pyz)_2$	$2\cdot10^{-11}$ b	$[PcRu(pyz)]_n$	ca.10^{-7} e	193
$PcCo(pyz)_2$	$1\cdot10^{-10}$ b	$[PcCo(pyz)]_n$[f]	$1\cdot10^{-9}$ b	164
PcCo(pyz)	$5\cdot10^{-12}$ b	--		
--		$[(O_2N)_4PcCo(pyz)]_n$	$7\cdot10^{-11}$ b	164
$TPPFe(pyz)_2$	$3\cdot10^{-12}$ b	$[TPPFe(pyz)]_n$	$2\cdot10^{-8}$ b	194
$pNTPPFe(pyz)_2$	10^{-13} b	$[pNTPPFe(pyz)]_n$	$6\cdot10^{-10}$ b	194
$HpFe(pyz)_2$	$1\cdot10^{-11}$ c	$[HpFe(pyz)]_n$[f]	$2\cdot10^{-9}$ c	195
--		$[Fetaa(pyz)]_n$	$1\cdot10^{-5}$ e	196,197
--		$[Fe(dmgH)_2(pyz)]_n$	$4\cdot10^{-9}$ d	198,199
--		$[Fe(dpgH)_2(pyz)]_n$	$7\cdot10^{-10}$ d	198
--		$[Co(dmgH)_2(pyz)]_n$	10^{-12} d	198
--		$[Co(dpgH)_2(pyz)]_n$	10^{-12} d	198
--		$[Fe(dmit)_2(pyz)\cdot(CH_3)_2CO]_n$	$3\cdot10^{-3}$ g	200-202
--		$[PcFe(tz)]_n$	$1\cdot10^{-1}$ e	190-191
$PcFe(bpy)_2$	$5\cdot10^{-13}$ c	$[PcFe(bpy)]_n$	$2\cdot10^{-8}$ c	190
$PcRu(bpy)_2$	$1\cdot10^{-11}$ b	$[PcRu(bpy)]_n$	ca.10^{-8} b	193
$PcCo(bpy)_2$	$1\cdot10^{-11}$ b	--		
$TPPFe(bpy)_2$	$4\cdot10^{-12}$ b	$[TPPFe(bpy)]_n$	$1\cdot10^{-8}$ c	194
--		[PcCo(bpy)PcCo][f]	$1\cdot10^{-11}$ b	164

Tab 1: Fortsetzung

--		$[Fe(dmgH)_2(bpy)]_n$	$8 \cdot 10^{-8}$ d	203
--		$[Fe(dpgH)_2(bpy)]_n$	$2 \cdot 10^{-9}$ d	203
$PcFe(me_2bpy)_2$	$5 \cdot 10^{-13}$ b	$[PcFe(me_2bpy)]_n$	$6 \cdot 10^{-10}$ b	204
$PcFe(bpyac)_2$	$3 \cdot 10^{-11}$ b	$[PcFe(bpyac)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$ b	205
$TPPFe(bpyac)_2$	$6 \cdot 10^{-9}$ b	$[TPPFe(bpyac)]_n$	$8 \cdot 10^{-9}$ b	194
--		$[PcFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$ e	190,206
--		$[PcRu(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$ e	193
$TBPFe(dib)_2$	$4 \cdot 10^{-10}$ c	$[TBPFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$ e	184
--		$[TPPFe(dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-8}$ b	194
--		$[me_8PcFe(dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-4}$ e	190
--		$[meo_8PcFe(dib)]_n$	$3 \cdot 10^{-6}$ e	190
--		$[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$	$3 \cdot 10^{-11}$ c	190
--		$[PcFe(me_4dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$ e	207
--		$[PcFe(Cl_4dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-6}$ e	207
$PcFe(dabco)_2$	$1 \cdot 10^{-10}$ b	$[PcFe(dabco)]_n$ h	$1 \cdot 10^{-9}$ c	190
$PcCo(dabco)_2$	$8 \cdot 10^{-12}$ c	$[PcCo(dabco)]_n$ i	$5 \cdot 10^{-12}$ b	164
$TPPFe(dabco)_2$	$1 \cdot 10^{-12}$ c	$[TPPFe(dabco)]_n$	$2 \cdot 10^{-12}$ b	194

a Gemessen an polykristallinen Proben unter Druck

b Zwei-Kontakt-Messung,[208] $1 \cdot 10^8$ Pa.

c Zwei-Kontakt-Messung,[208] $2 \cdot 10^8$ Pa.

d Zwei-Kontakt-Messung,[208] $3 \cdot 10^8$ Pa.

e Vier-Kontakt-Messung, $1 \cdot 10^8$ Pa., Van-der-Pauw-Technik[209,210]

f Enthält noch Chlorbenzol als Kristallsolvens

g Keine Angabe der Meßtechnik

h Enthält noch Chloroform als Kristallsolvens

i Enthält noch Dichlorbenzol als Kristallsolvens

Vergleichbare Verbindungen mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) als Brückenligand zeigen nahezu keine Leitfähigkeit. Daraus muß auf eine Beteiligung des π-Elektronensystems des Brückenliganden am Leitungsmechanismus geschlossen werden.

Die Leitfähigkeit von $[PcFe(dib)]_n$ liegt in derselben Größenordnung wie die von $[PcFe(pyz)]_n$, obwohl der Inter-Ring-Abstand mit 1150 pm gegenüber 700 pm wesentlich verlängert ist[206]. In beiden Fällen kann eine π-π-Wechselwirkung der Makrocyclen innerhalb einer Kette wegen des großen Abstands ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen zeigen Halbleiterverhalten mit Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 0,1 eV für $[PcFe(tz)]_n$, 0,25 eV für $[PcFe(dib)]_n$ bzw. 0,4 eV für $[PcFe(pyz)]_n$.

Eine Erklärung für die wesentlich geringere Leitfähigkeit der Kobalt-Komplexe im Vergleich zu den Eisen-Verbindungen ist der durch die Elektronenkonfiguration bedingte längere Co-N-Abstand.

Alle Daten sprechen für einen Leitfähigkeitsweg entlang der zentralen Polymerachse, obwohl auch der Makrocyclus einen erheblichen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Die Polymeren mit Glyoximato-Liganden zeigen z.B. nur minimale Leitfähigkeiten.

Über die elektronische Bandstruktur der Verbindungen und den Ursprung der Ladungsträger ist bis jetzt noch sehr wenig bekannt.

Theoretische Berechnungen existieren nur von zwei Pyrazin-überbrückten Polymeren.

Eine (allerdings mit vielen vereinfachenden Annahmen versehene) LCAO-Berechnung von $[PcFe(pyz)]_n$ läßt einen Halbleiter mit einem Band-Gap von etwa 0,7 eV erwarten[211].

Tab. 2: Elektrische Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von undotierten und dotierten polymeren makrocyclischen Metallkomplexen[a].

Verbindung	$\sigma_{RT}[S \cdot cm^{-1}]$	E_a [eV]
$[PcFe(pyz)]_n$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,404
$[PcFe(pyz)I_{0,77}]_n$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,079
$[PcFe(pyz)I_{2,54}]_n$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,045
$[PcFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,25
$[PcFe(dib)I_{3,0}]_n$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,10
$[me_8PcFe(dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,22
$[me_8PcFe(dib)I_{3,6}]_n$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,11
$[PcFe(me_4dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	-
$[PcFe(me_4dib)I_{3,0}]_n$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,14
$[PcFe(Cl_4dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-6}$	-
$[PcFe(Cl_4dib)I_{2,6}]_n$	$6 \cdot 10^{-2}$	0,13
$[TBPFe(dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-10}$ b	-
$[TBPFe(dib)I_{1,7}]_n$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,18

a) gemessen an gepressten Pulvern, 4-Kontakt-Methode (Van-der-Pauw-Technik)[209,210], $1 \cdot 10^8$ Pa.

b) Zwei-Kontakt-Methode.

Das (leere) Leitfähigkeitsband wird nahezu ausschließlich aus dem LUMO der Pyrazin-Liganden gebildet, am (sehr schmalen) höchsten besetzten Kristallband sind im wesentlichen die d_{xy}-Orbitale des Metalls beteiligt.

Eine INDO-CO-Rechnung[212] an $[Fe(dmgH)_2(pyz)]_n$ ergibt einen Isolator mit einer Aktivierungsenergie von über 6,5 eV und entspricht damit eher den experimentellen Resultaten.

Durch Dotierung mit Iod kann bei einigen der Phthalocyaninato-Eisen-Polymeren die beachtliche Leitfähigkeit noch weiter erhöht werden. Tab. 2 gibt einen Überblick über Zusammensetzung und Leitfähigkeit der so erhaltenen Produkte.

Durch röntgenographische und Mössbauer-spektroskopische Methoden wurde gezeigt[213,214], daß die polymere Struktur beim

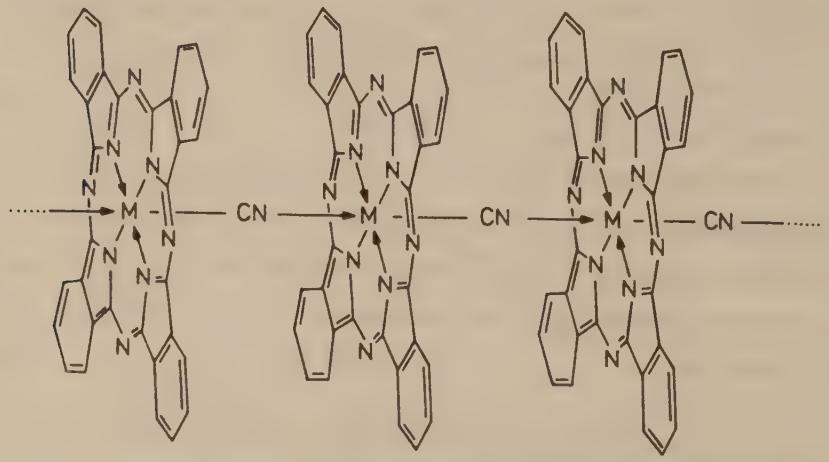


Abb. 11: Struktur der Cyanid-überbrückten Polymeren $[PcMCN]_n$.
M = Fe, Co, Mn, Cr, Rh.

(reversiblen) Dotierungsprozess erhalten bleibt, und daß Oxidation nicht am Eisen, sondern am Makrocyclus eintritt.

Der dritte mögliche Bindungstyp (Typ C mit einer kovalenten und einer koordinativen Bindung) ist in den polymeren μ-Cyanophthalocyaninatometall-Komplexen $[PcMCN]_n$ (mit M = Fe, Co, Cr, Mn, Rh, Abb. 11)[215-218] und dem μ-Cyanotetrabenzoporphyrinatokobalt(III) $[TBPCoCN]_n$[219] realisiert.

Die Verbindungen können auf verschiedenen Wegen aus den entsprechenden Metall(II)-Komplexen erhalten werden und zeigen Leitfähigkeiten bis $2 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$ (siehe Tab. 3).

Tab. 3: Dunkelleitfähigkeit von polymeren macrocyclischen Metallkomplexen mit Cyanid-Brücken.

Verbindung	σ_{RT} [$S \cdot cm^{-1}$]
$[PcCoCN]_n$	$2 \cdot 10^{-2}$ a
$[PcFeCN]_n$	$6 \cdot 10^{-3}$ a
$[PcMnCN]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$ b
$[PcCrCN]_n$	$3 \cdot 10^{-6}$ b
$[PcRhCN]_n$	$1 \cdot 10^{-4}$ a
$[TBPCoCN]_n$	$2 \cdot 10^{-4}$ a
$[Co(dmgH)_2CN]_n$	$1 \cdot 10^{-9}$ c

[a] Vier-Kontakt-Messung, $1 \cdot 10^8$ Pa

[b] Zwei-Kontakt-Messung, $2 \cdot 10^8$ Pa

[c] Siehe Ref. 220.

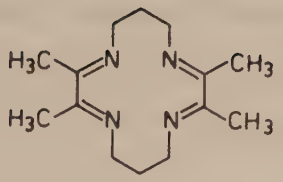
Die Leitfähigkeiten dieser Komplexe liegen z.T. in einem Bereich, der sonst für dotierte Verbindungen typisch ist. Eine endgültige Erklärung für diese Effekte kann noch nicht gegeben werden.

1.6 Metallkomplexe des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en (TIM) Darstellung, Eigenschaften und Struktur

Metallkomplexe synthetischer makrocyclischer Liganden haben in den letzten Jahren wegen einiger interessanter Eigenschaften das Interesse von Chemikern in zunehmendem Maße beansprucht. Sie zeigen einige Verhaltensweisen, die bei den entsprechenden offenkettigen Analogen nicht gefunden werden, wie hohe kinetische und thermodynamische Stabilität[221] und die Fähigkeit, unübliche Oxidationsstufen und Bindungsverhältnisse am Metall zu stabilisieren[222].

Die Hoffnung, durch Untersuchung von synthetischen Modellsubstanzen die Eigenschaften von natürlich vorkommenden Makrocyclen wie Blutfarbstoff oder Vitamin B_{12} besser verstehen zu können, hat die Forschung in diesem Bereich zusätzlich motiviert[223-227].

Anfang der siebziger Jahre publizierten ROSE und Mitarbeiter erstmalig Untersuchungen an Eisen(II)-Komplexen eines neuen synthetischen Liganden, dem 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en (1), kurz TIM genannt[228].

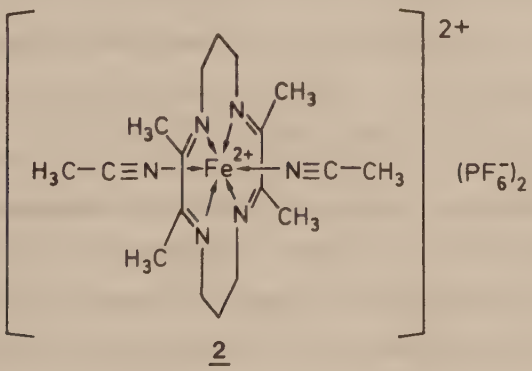


TIM

1

Sie erhielten den Bis-Acetonitril-Komplex 2 als Hexafluorophosphat durch Kondensation von Biacetyl mit monoprotoniertem 1,3-Diaminopropan unter "Template"-Bedingungen in etwa 8 % Ausbeute (vergl. Schema 2, S.40). Später gelang es, die Ausbeute bis nahe 20 % zu steigern.

Alle bekannten FeTIM-Komplexe werden durch Ligandenaustauschreaktion, ausgehend von 2 synthetisiert.



2

[FeTIM]$^{2+}$-Komplexe sind nur mit axialen Liganden isolierbar. Bekannt sind sechsfach koordinierte Komplexe mit Neutralliganden wie Acetonitril[229], Imidazol[228] und substituierten Imidazolen[230], Ammoniak[231], Triethylamin[232], Triethylphosphit[231], Benzylisonitril[233,234] und Kohlenmonoxid[228] oder

mit Anionen wie Rhodanid[232], Chlorid, Bromid und Iodid[235].

Die einzigen bekannten isolierbaren fünffach koordinierten Verbindungen sind $[FeTIM(X)]PF_6$ mit $X = Cl^-$, Br^- [235].

Die Bis-Halogen-Verbindungen $FeTIM(X)_2$ (X = Cl, Br, I) (3) sind auch in festem Zustand extrem empfindlich gegen Luftsauerstoff. Alle anderen Komplexe können in trockenem Zustend unbegrenzt unter Lufteinfluß gelagert werden.

In gut koordinierenden Lösungsmitteln (Acetonitril, Pyridin, etc.) oder in Gegenwart eines Überschusses des axialen Liganden sind $[FeTIM(L)_2]^{2+}$-Komplexe auch in Lösung nicht oxidationsempfindlich. In nicht oder wenig koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol oder Aceton werden manche dagegen leicht zu $[FeTIM]^{3+}$-Verbindungen oxidiert[229].

Die thermische Stabilität ist wesentlich geringer als die von Phthalocyaninen oder vergleichbaren Makrocyclen. Schon ab etwa 210° C beginnt die Zersetzung des Makrocyclus.

Am Bis-Acetonitril-Komplex 2 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt[236]. Die vier Stickstoff-Atome bilden ein nahezu planares Rechteck mit einem mittleren Fe-N-Abstand von 194,8 pm. Der Fe-Acetonitril-Abstand ist mit 192,9 pm sogar noch etwas kürzer. Die Kohlenstoff-Atome der aliphatischen Propylen-Brücke liegen nicht in der Ebene der Ring-Stickstoff-Atome, sondern bilden eine Zick-Zack-förmige Anordnung. In der entsprechenden Publikation wird allerdings die relative Lage der Moleküle zueinander nicht beschrieben.

Neben den $[Fe(II)TIM]^{2+}$ und einigen $[Fe(III)TIM]^{3+}$-Komplexen[229] wurden vor allem die Co(II)- und Co(III)-Komplexe intensiv untersucht[237-246].
Daneben sind auch Verbindungen mit Cu(I)[247], Cu(II)[248,249], Ni(II)[250,251] und Zn(II)[249] als Zentralmetall bekannt.
Über TIM-Komplexe mit anderen Metallen wurde noch nicht berichtet.

Der TIM-Makrocyclus hat die Fähigkeit, Metall-Kohlenstoff-Bindungen in gewissem Maße zu stabilisieren.

In der Literatur werden eine Reihe von Kobalt(III)-methyl- und -dimethyl-Komplexen der Zusammensetzung $[meCoTIM(L)]^{+/2+}$ ($L = Cl^-$, Br^-, H_2O, CH_3CN) bzw. $[me_2CoTIM]^+$ beschrieben[252-257].
Durch Reduktion des ersteren entsteht meCoTIM mit Kobalt(I) als sehr stabile Verbindung[252].

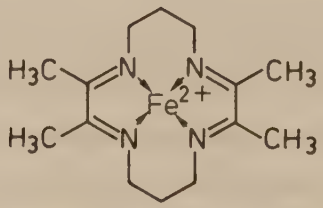
Die vergleichsweise große Stabilität der Kobalt-Methyl-Komplexe hat ihre Ursache in der hohen π-Bindungsfähigkeit des TIM-Makrocyclus und in der Abschirmung der planaren Positionen gegen Substitutionsreaktionen. Außerdem entfallen bei der Methylgruppe typische Zerfallsreaktionen von organometallischen Verbindungen wie die β-Eliminierung. Deshalb sind auch Ethyl-Komplexe und höhere Homologe nicht stabil.

Alle Verbindungen mit Kobalt(III)-Alkyl-Bindung erweisen sich als sehr empfindlich gegen Licht. Bei Bestrahlung erfolgt Homolyse der Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Kobalt(II)-Komplexen und Alkyl-Radikalen[255].

Metallorganische Verbindungen mit Eisen als Zentralmetall und TIM als Makrocyclus sind nicht bekannt. Mit dem strukturell ähnlichen 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,11-tetraen (abkekürzt me_6tetraene-N_4) als Makrocyclus wird eine Eisen(I)-Verbindung der Zusammensetzung R-Fe(me_6tetraene-N_4) (R = Methyl, Phenyl) beschrieben, welche bis 95° C thermisch stabil ist[222].

2. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von monomeren und polymeren Eisen(II)-Komplexen von 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en (TIM) mit verschiedenen, π-Elektronen enthaltenden Liganden.

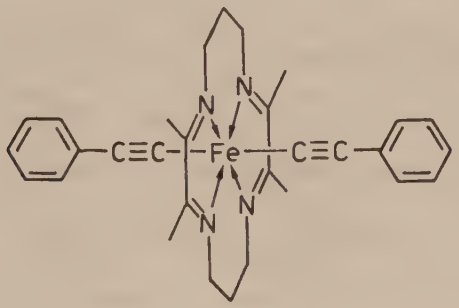


$[FeTIM]^{2+}$

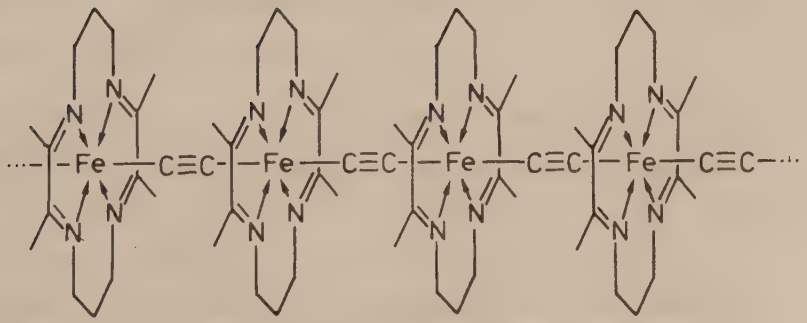
Nachdem sich monomere bisaxiale Komplexe des Phthalocyaninatoeisens mit Alkinylliganden als sehr empfindlich und polymere Komplexe als nicht darstellbar erwiesen hatten[177], sollte untersucht werden, welchen Einfluß die Verwendung von TIM als Makrocyclus und die damit verbundene Änderung der Ladungsver-

hältnisse am Metall auf die Stabilität von Eisen-Kohlenstoff-σ-Bindungen hat.

Es sollte geprüft werden, ob Eisen-Komplexe des TIM mit Alkinylliganden synthetisierbar sind. An dem monomeren Komplex $FeTIM(C{\equiv}C\text{-}ph)_2$ (4) sollten Möglichkeiten zur Herstellung der Eisen-Acetylen-Bindung erprobt und auf die Synthese des Polymeren $[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$ (5) übertragen werden.



4

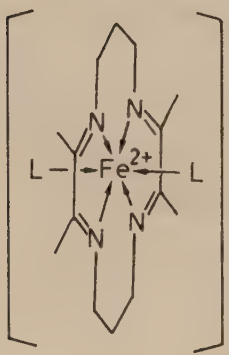


5

Mit neutralen, einzähnig gebundenen Liganden sollten die Monomeren $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6a-v) und mit zweizähnigen Liganden

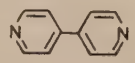
die Polymeren $[FeTIM(\mu\text{-}L)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a-g) dargestellt und hinsichtlich ihrer Struktur, Reinheit und Eigenschaften durch physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen charakterisiert werden.

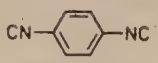
Dabei sollte geklärt werden, ob die bei den polymeren Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen gefundene Leitfähigkeit nur auf das aus Metall und Brückenligand gebildete Rückgrat zurückzu-

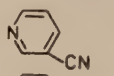


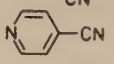
6

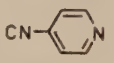
2+ a: L=

b: L= 

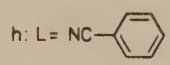
c: L= 

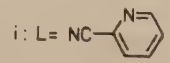
d: L= 

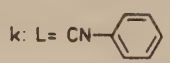
e: L= 

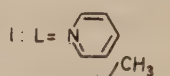
f: L= 

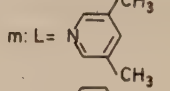
g: L=

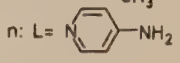
h: L= 

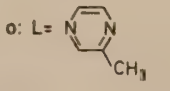
i: L= 

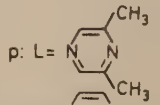
k: L= 

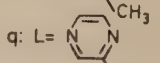
l: L= 

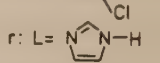
m: L= 

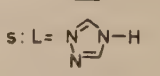
n: L= 

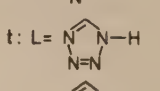
o: L= 

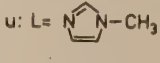
p: L= 

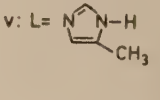
q: L= 

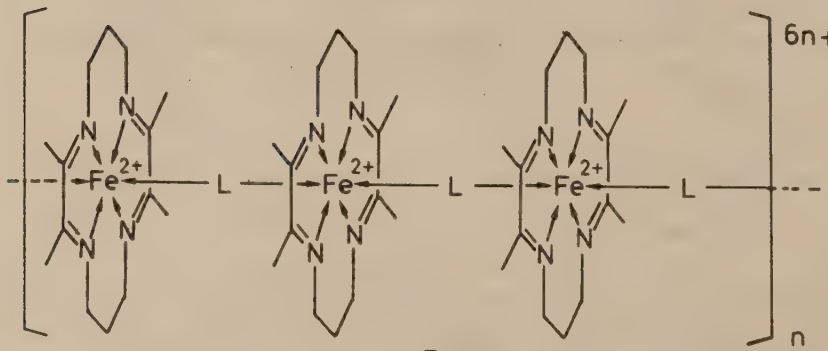
r: L= 

s: L= 

t: L= 

u: L= 

v: L= 

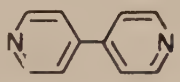


7

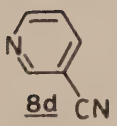
führen ist, oder ob auch das ausgedehnte π-System des Makrocyclus eine essentielle Rolle spielt.

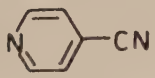
Als Brückenliganden in den Polymeren 7a-g sollten Pyrazin (8a), 4,4'-Bipyridin (8b), 1,4-Diisocyanobenzol (8c) und erstmalig auch unsymmetrische Liganden wie 3-Cyanopyridin (8d), 4-Cyanopyridin (8e), 4-Isocyanopyridin (8f) und Thiazol (8g) verwendet werden.

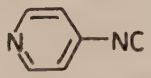
8a


8b

8c


8d


8e

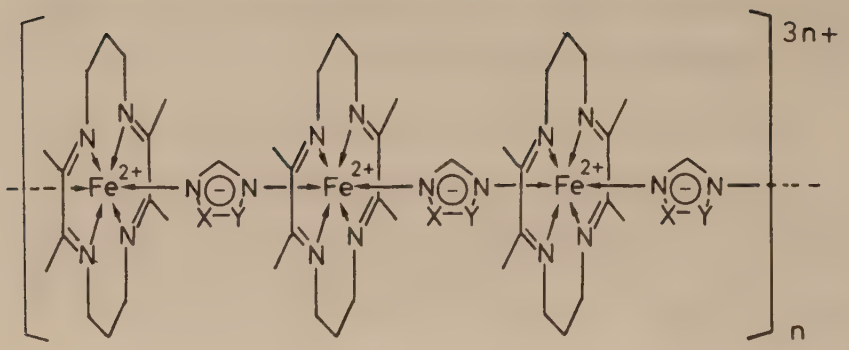

8f

8g

Da 4-Isocyanopyridin (8f) noch nicht in der Literatur beschrieben ist, sollte zuerst ein Weg zur Synthese dieser Verbindung erarbeitet werden.

Bei Kombination des positiv geladenen $[FeTIM]^{2+}$-Metallkomplexes mit den negativ geladenen Brückenliganden Imidazolat (im^-), 1,2,4-Triazolat (tri^-) und Tetrazolat (tet^-) sollten vergleichsweise stabile Polymere zu erwarten sein.

Eine weitere Aufgabe war deshalb die Ausarbeitung eines Wegs zur Darstellung der entsprechenden Polymeren $[FeTIM(L)]_n(PF_6)_n$ (9a-c) (L = im^-, tri^-, tet^-).



9a	X = Y = C	$L^- = im^-$
9b	X = N, Y = C	$L^- = tri^-$
9c	X = Y = N	$L^- = tet^-$

Von allen synthetisierten Monomeren und Polymeren sollte die elektrische Dunkelleitfähigkeit gemessen und in Abhängigkeit von strukturellen Einflüssen von Makrocyclus und Brückenligand diskutiert werden.

3. Ergebnisse

3.1 Vorbemerkungen

Der einzige in der Literatur beschriebene Zugang zu Eisen(II)-Komplexen des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-ens (1) führt über $[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ (2). Komplexe mit anderen bisaxialen Liganden oder mit einer anderen Oxidationsstufe des Eisens können ausgehend von 2 durch Ligandenaustauschreaktionen bzw. durch Oxidation erhalten werden.

Solche Ligandenaustauschreaktionen können, vor allem in einem Überschuß des Liganden, innerhalb von Sekunden ablaufen, d.h. $[FeTIM(L)_2]^{2+}$-Komplexe haben in Lösung eine vergleichsweise geringe kinetische Stabilität[a)].

Bei der Durchführung von Ligandenaustauschreaktionen muß dem verwendeten Lösungsmittel besondere Beachtung zuteil werden. Wegen des salzartigen Charakters der TIM-Komplexe mit neutralen Liganden sind diese nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln ohne gute Donor-Eigenschaften, wie z.B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Ether, THF oder Glyme.

---

a) Die Labilisierung der axialen Donor-Metall-Bindung durch einen makrocyclischen Liganden ist eine allgemeine Erscheinung und wird auch zur Erklärung der Reaktivität von Proteinen und Enzymen, welche eine Metall-Porphyrin-Einheit enthalten, herangezogen[258)].

In DMF, Methanol oder Aceton sind sie, abhängig vom axialen Liganden, in geringem Maße löslich.

Gute Löslichkeit besteht in allen dipolaren Lösungsmitteln mit guten Donor-Eigenschaften, wie DMSO, Acetonitril, Pyridin, etc. Bei der Durchführung von Ligandenaustauschreaktionen in diesen Solventien muß allerdings eine Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und eintretendem Liganden berücksichtigt werden, die wegen des großen Überschusses meist zugunsten des Lösungsmittels ausgeht.
Deshalb kommen diese Lösungsmittel nur für Umsetzungen mit sehr starken Liganden, wie z.B. den Isonitrilen in Frage.

Eine Ausnahmestellung unter den Lösungsmitteln nimmt das Nitromethan ein. Monomere $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$-Komplexe sind ausnahmslos in Nitromethan gut löslich. In keinem Fall wurden Hinweise auf eine Koordination am Eisen gefunden, allerdings wird es manchmal als Kristallsolvens in die auskristallisierenden Verbindungen eingelagert.
Nitromethan war deshalb das bevorzugte Lösungsmittel für UV-spektroskopische Studien, zumal die meisten Komplexe in diesem Lösungsmittel eine relativ geringe Oxidationsempfindlichkeit zeigten.

Für synthetische Arbeiten wurde allerdings in den meisten Fällen Methanol vorgezogen. Es ist leicht zu reinigen, zersetzt sich nicht bei längerer Lagerung und kann aus den festen Produkten leicht restlos entfernt werden.

Bei Umsetzungen in Aceton trat im IR-Spektrum der synthetisierten Verbindungen oft eine schwache Bande im Keton-Bereich auf, was als Hinweis darauf zu interpretieren ist, daß Aceton entweder zu einem geringen Anteil am Eisen koordiniert ist oder im Kristallverband eingelagert wird.

Die Löslichkeit der $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$-Komplexe in Methanol ist zwar gering, jedoch ausreichend, um innerhalb weniger Stunden quantitative Umsetzungen zu erreichen.
Die Produkte können nach beendeter Reaktion leicht durch Filtration abgetrennt werden. Wenn die Löslichkeit etwas höher ist, z.B. bei substituierten Liganden, können die Produkte durch Zugabe von Chloroform ausgefällt werden.

Für metallorganische Umsetzungen gelten bei der Auswahl des Lösungsmittels ganz andere Kriterien, die in Kapitel 3.3 diskutiert werden.

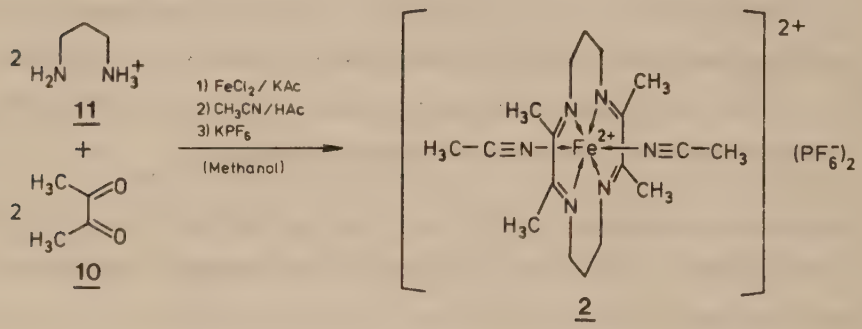
3.2 Synthese von Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (2)

Die einzige in der Literatur[228)] beschriebene Synthese von 2 (siehe Schema 2) erwies sich in einigen Ansätzen als gut reproduzierbar.

Die Reaktion beruht auf der Kondensation von Biacetyl (10) mit 1,3-Diaminopropan (11) in der Koordinationssphäre des Eisen(II)-Ions ("Template"-Reaktion, vergl.[259)]). Eisen (II)-

Ionen werden in situ aus Eisen(III)chlorid und metallischem Eisenpulver erzeugt.

Um eine Reaktion von 10 und 11 zu Dihydrodiazepin zu unterdrücken, wird Diaminopropan in monoprotonierter Form eingesetzt. Kaliumacetat als Puffer ermöglicht die Deprotonierung in der Ligandensphäre des Metall-Ions zur Cyclisierung unter Bildung des TIM-Makrocyclus.



Schema 2: Synthese von Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)-eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (2).

Durch Zusatz von katalytischen Mengen von Zinn(II)-Ionen kann die Ausbeute erhöht, partielle Oxidation verhindert und das Produkt in besser kristallisierter Form erhalten werden.

Vergleichbare Synthesen von $[NiTIM]^{2+}$-Spezies liefern signifikant höhere Ausbeuten. Während Eisen(II)-Ionen eine Hexakoordination bevorzugen, sind Liganden am Nickel(II) im allgemeinen quadratisch planar koordiniert, wodurch sich ein wesent-

lich besserer "Template-Effekt" ergibt.

Im IR-Spektrum von 2 (vergl. Abb. 12) dominiert die P-F-Streckschwingung des Gegenions bei 850 cm^{-1} als stärkste Bande. Dem TIM-Makrocyclus wird die sehr scharfe und intensive Absorption bei 1210 cm^{-1} zugeordnet[228]. Sie tritt (manchmal bis zu 100 cm^{-1} verschoben) in allen Komplexen auf, die eine α-Diimin-Struktur direkt am Eisen koordiniert enthalten[237,260-262].

Die C=N-Streckschwingung bei 1565 cm^{-1} ist viel schwächer als in vergleichbaren $[NiTIM]^{2+}$- oder $[CoTIM]^{3+}$-Komplexen. Diese starke Reduzierung der Intensität kann mit einer Delokalisierung von d-Elektronendichte in die π-Orbitale des Liganden erklärt werden[261,263].

Die Absorptionsbande des koordinierten Acetonitrils verschwindet fast im Grundrauschen. Man beobachtet zwei sehr schwache Banden bei 2295 und 2330 cm^{-1} (in freiem Acetonitril bei 2254 cm^{-1} [264]). Wegen der starken σ-Donor-Bindung vom Stick-

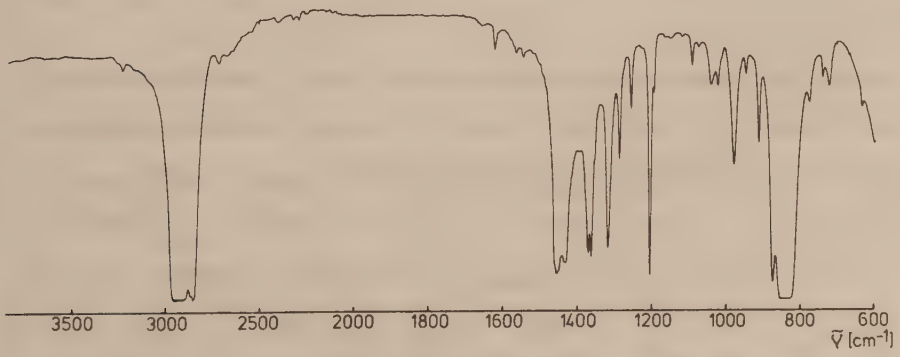


Abb. 12: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ (2).

stoff zum Eisen-Ion wird möglicherweise die im freien Acetonitril vorhandene Polarität der Nitrilgruppe stark vermindert, so daß die Infrarot-Intensität absinkt (vergl. Abb. 13).

freies Acetonitril koordiniertes Acetonitril

Abb. 13: Polaritätsverhältnisse in freiem und koordiniertem Acetonitril.

Bei der Synthese von polymeren, durch einen Liganden L überbrückten FeTIM-Komplexen entsprechend Gleichung (1) ist die Anwendung eines Überschußes von L nicht angezeigt, da sich sonst entsprechend (2) monomere, bisaxial mit L substituierte Komplexe bilden können.

$$\underline{2} + L \longrightarrow 1/n\,[FeTIM(\mu\text{-}L)]_n(PF_6)_{2n} + 2/n\ meCN \qquad (1)$$

$$\underline{2} + 2L \longrightarrow [FeTIM(L)_2](PF_6)_2 + 2\ meCN \qquad (2)$$

Eine Ligandenaustauschreaktion mit molaren Mengen L birgt jedoch die Gefahr in sich, daß sie nicht immer vollständig verläuft, vor allem, wenn L sich in seiner Komplexbildungsstabilität nicht wesentlich von Acetonitril unterscheidet.
Hier wäre es wünschenswert, eine nur vierfach koordinierte TIM-Verbindung $[FeTIM](PF_6)_2$ zur Verfügung zu haben, wie sie für Ni(II) als Zentralmetall beschrieben ist[251].
Ein möglicher Zugang wäre die thermische Abspaltung der bisaxialen Liganden aus 2.

Eine thermoanalytische Untersuchung ergab, daß 2 ab etwa 200°C Acetonitril abspaltet, sich jedoch gleichzeitig stark exotherm zu nicht definierten Produkten zersetzt. Daraus muß gefolgert werden, daß vierfach koordinierte FeTIM-Spezies allenfalls als hochreaktive Zwischenstufen auftreten, aber nicht isolierbar sind.

3.3 Synthesen von FeTIM-Komplexen mit Eisen-Acetylen-Bindung

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Synthese von TIM-Komplexen (oder ähnlichen Verbindungen) mit Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung basieren auf oxidativer Addition von Alkylhalogeniden an reduzierte Spezies[225,253,256,265] oder auf Reaktionen mit chemisch oder photochemisch erzeugten Alkylradikalen[254,266-268].

Diese Methoden sind zur Herstellung von Eisen-Acetylen-Bindungen unbrauchbar.
Die klassischen Methoden der organometallischen Chemie können jedoch prinzipiell angewandt werden:

a) Ligandenaustausch eines beliebigen Liganden gegen ein Alkinyl-Anion:

$$\underset{\textbf{2 oder 6}}{[FeTIM(L)_2]^{2+}} + 2\,MC{\equiv}C\text{-}R \longrightarrow \underset{\textbf{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} + 2L + 2\,M^+ \qquad (3)$$
$$\underline{\textbf{14a}}$$

Umsetzung von Bishalogenoeisen(II)-Verbindungen mit

b) Alkalimetallacetyliden (14a):

$$\underset{\textbf{3}}{FeTIMX_2} + 2\,MC{\equiv}C\text{-}R \longrightarrow \underset{\textbf{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} + 2\,MX \qquad (4)$$
$$\underline{\textbf{14a}}$$

c) Alkinylkupferverbindungen (14b):

$$\underset{\underline{3}}{FeTIMX_2} + 2\,\underset{\underline{14b}}{CuC{\equiv}C\text{-}R} \longrightarrow \underset{\underline{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} + 2\,CuX \qquad (5)$$

d) 1-Alkinylgrignardverbindungen (14c):

$$\underset{\underline{3}}{FeTIMX_2} + 2\,\underset{\underline{14c}}{ClMgC{\equiv}C\text{-}R} \longrightarrow \underset{\underline{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} + 2\,MgClX \qquad (6)$$

e) Umsetzung von Bisfluoroeisen(II)-Verbindungen mit Trimethylsilylalkinylverbindungen (14d):

$$\underset{\underline{3d}}{FeTIMF_2} + 2\,\underset{\underline{14d}}{me_3SiC{\equiv}C\text{-}R} \longrightarrow \underset{\underline{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} + 2\,me_3SiF \qquad (7)$$

f) Kupfer(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung aus Bishalogenoeisen(II)-Verbindung und Phenylacetylen (15):

$$\underset{\underline{3}}{FeTIMX_2} + 2\,\underset{\underline{15}}{HC{\equiv}C\text{-}R} \xrightarrow[-HX]{Cu^+} \underset{\underline{4}}{FeTIM(C{\equiv}C\text{-}R)_2} \qquad (8)$$

3.3.1 Synthese von FeTIM-Komplexen mit Eisen-Halogen-Bindung

Die Methoden b-f erfordern die Darstellung von FeTIM-Komplexen mit bisaxialer Eisen-Halogen-Bindung.

Dichloro-, Dibromo- und Diiodokomplexe sind prinzipiell bereits bekannt[235] und können folgendermaßen hergestellt werden:

Umsetzung von 2 mit Lithiumchlorid in entgastem Methanol liefert das fünffach koordinierte [FeTIMCl](PF_6) (12).

$$\underline{2} + LiCl \xrightarrow[(meOH)]{} \underset{\underline{12}}{[FeTIMCl]PF_6} + LiPF_6 + 2\,meCN \qquad (9)$$

Die Originalmethode ist jedoch allenfalls für Ansätze in kleinen Mengen bis 1 g brauchbar, da sie wegen der schlechten Löslichkeit von 2 sehr große Lösungsmittelmengen benötigt. Das Methanol muß dabei absolut sauerstofffrei sein, da 12 in Lösung extrem oxidationsempfindlich ist.

Deshalb wurde versucht, eine Methode zur Darstellung größerer Mengen von 12 zu finden.
Bei der Umsetzung von 2 mit KCl unter Verwendung kleinerer Lösungsmittelmengen, als sie für eine vollständige Auflösung der Reaktanten notwendig sind, entsteht nach verlängerter Reaktionszeit (siehe experimenteller Teil) ebenfalls 12, allerdings mit 2, Kaliumchlorid und auch Zersetzungsprodukten stark verunreinigt.
Nach Entfernen des Lösungsmittels kann aber [FeTIMCl](PF$_6$) in ziemlich reiner Form durch Extraktion des festen Rückstandes mit Methylenchlorid gewonnen werden, da es als einzige Komponente in diesem Solvens löslich ist.

Die Dichloroverbindung 3a bildet sich bei der Reaktion von 12 mit Tetraphenylarsoniumchlorid (13a) in Methylenchlorid[235)]

$$\underset{\underline{12}}{[FeTIMCl]PF_6} + \underset{\underline{13a}}{ph_4AsCl} \xrightarrow[(CH_2Cl_2)]{} \underset{\underline{3a}}{FeTIMCl_2} + ph_4AsPF_6 \qquad (10)$$

Wichtige Parameter für diese Reaktion sind:

- Löslichkeit des eingesetzten Chlorid-Salzes im Lösungsmittel
- Hohe Nucleophilie des Chlorid-Ions bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel
- Unlöslichkeit von Tetraphenylarsoniumhexafluorophosphat

Wenn einer dieser Voraussetzungen nicht erfüllt ist, tritt keine Reaktion unter Bildung von 3a ein.

Tetraalkylammoniumchloride sind in Methylenchlorid löslich, ergeben aber keine Reaktion.
Bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel tritt vermutlich wegen der verminderten Nucleophilie des Chlorid-Ions ebenfalls keine Umsetzung ein.

Bisaxiale Dihalogenverbindungen mit Bromid und Iodid können etwas einfacher hergestellt werden.
$FeTIMBr_2$ (3b) bildet sich bei der Umsetzung von 2 mit doppelt molaren Mengen von beliebigen Tetraalkylbromiden in Methylenchlorid, $FeTIMI_2$ (3c) sogar bei Reaktion von 2 mit Natriumiodid in Methanol.

$$2 + 2\,R_4NBr \xrightarrow[(CH_2Cl_2)]{} \underset{\mathbf{3b}}{FeTIMBr_2} + 2\,R_4NPF_6 + 2\,meCN \quad (11)$$

$$2 + 2\,NaI \xrightarrow[(meOH)]{} \underset{\mathbf{3c}}{FeTIMI_2} + 2\,NaPF_6 + 2\,meCN \quad (12)$$

Nach diesen Methoden war es jedoch nicht möglich, 3b und 3c in reiner Form zu erhalten.

$FeTIMBr_2$ enthielt immer noch Spuren der Tetraalkylammoniumbromide, die sich auch durch Umkristallisieren nicht entfernen ließen und 3c erwies sich als extrem sauerstoffempfindliche Verbindung, die mit der in organischen Laboratorien üblichen Technik nur schwierig handhabbar war.
Der Diiodokomplex ist außerdem in den meisten Lösungsmitteln so gut löslich, daß die Reinigung durch Umkristallisieren mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden ist.

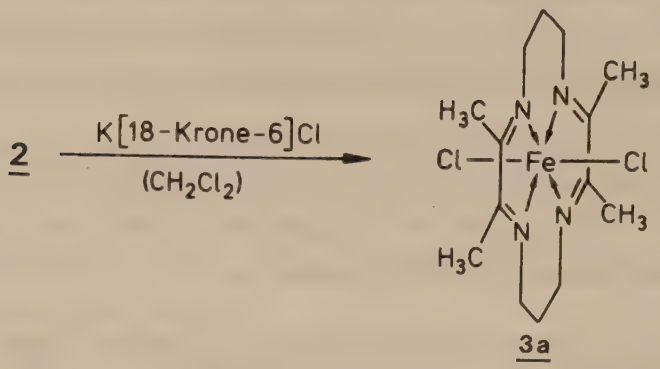
Von den drei Dihalogenokomplexen 3a-c blieb deshalb der Dichlorokomplex $FeTIMCl_2$ (3a) die sinnvollste Alternative.

Einer Darstellung in präparativen Mengen nach der oben beschriebenen Methode steht jedoch der hohe Preis und die Karzinogenität von Tetraphenylarsoniumchlorid gegenüber.

Deshalb wurde nach einer anderen Methode zur Synthese von 3a gesucht, die auf Tetraphenylarsoniumchlorid verzichtet.

Es wurde schließlich gefunden, daß sich der Dichlorokomplex 3a nahezu quantitativ bei der Umsetzung von 2 mit einem Überschuß von Kaliumchlorid in Methylenchlorid in Gegenwart einer doppelt molaren Mengen von Kronenether (18-Krone-6) bildet. Geringere Mengen an 18-Krone-6 führten nur zu teilweisen Umsetzungen.
Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton ist das Produkt frei von Verunreinigungen durch den Kronenether.

Damit war eine Methode gefunden, die es erlaubte, $FeTIMCl_2$ (3a) in den für die weiteren Untersuchungen notwendigen Mengen herzustellen.



3a

Der Difluoro-Komplex $FeTIMF_2$ (3d) konnte allerdings nicht analog durch Umsetzung von 2 mit Kaliumfluorid erhalten werden. Deshalb mußte hier auf die Methode mit dem Tetraphenylarsoniumsalz zurückgegriffen werden. ph_4AsF (13b) war allerdings noch nicht literaturbekannt. Es konnte jedoch leicht durch Ionenaustausch aus dem Chlorid 13a in wässriger Lösung und anschließender Extraktion mit Methylenchlorid hergestellt werden. Elementaranalytisch wurde der errechnete Fluorid-Wert bestätigt, das Infrarot-Spektrum war, wie zu erwarten, identisch mit dem von 13a.

Die Umsetzung von 2 mit der doppelt molaren Menge von 13b

$$\underset{\mathbf{2}}{[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2} + 2\,\underset{\mathbf{13b}}{ph_4AsF} \longrightarrow \underset{\mathbf{3d}}{FeTIMF_2} + 2\,ph_4AsPF_6 + 2\,meCN \quad (13)$$

resultierte in der Bildung von Difluoro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (3d). Die Reinigung erfolgte, wie bei der entsprechenden Chloro-Verbindung durch Umkristallisation aus Chloroform/Aceton.

3.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren der Chloro-Komplexe 3a, 12 und der Fluoro-Verbindung 3d zeigen im wesentlichen nur die Banden des TIM-Makrocyclus.

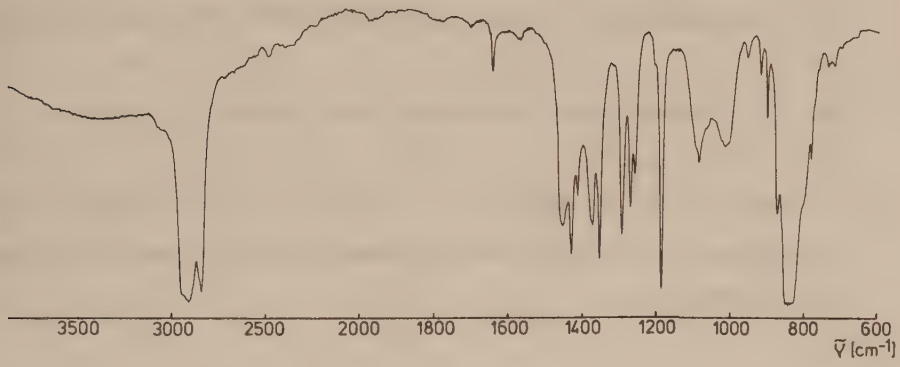


Abb. 14: IR-Spektrum (Nujol) von [FeTIMCl]PF_6 (12).

Ganz charakteristisch für den fünffach koordinierten Komplex 12 ist die Verschiebung der N=C-C=N-Schwingung von 1210 cm^{-1} in 2 nach 1188 cm^{-1}. Diese Bande tritt bei allen literaturbekannten, sechsfach koordinierten FeTIM-Komplexen zwischen 1205 und 1210 cm^{-1} auf. Bei fünffach koordinierten Komplexen erscheint sie deutlich unterhalb 1200 cm^{-1} und ist damit ein eindeutiger Indikator für die Koordinationszahl am Eisen.

Im Infrarot-Spektrum der Dichloro-Verbindung 3a (vergl. Abb. 15) ist die P-F-Schwingung des Hexafluorophosphat-Ions vollständig verschwunden, die oben angesprochene Bande erscheint wegen der Hexakoordination bei 1205 cm^{-1}.

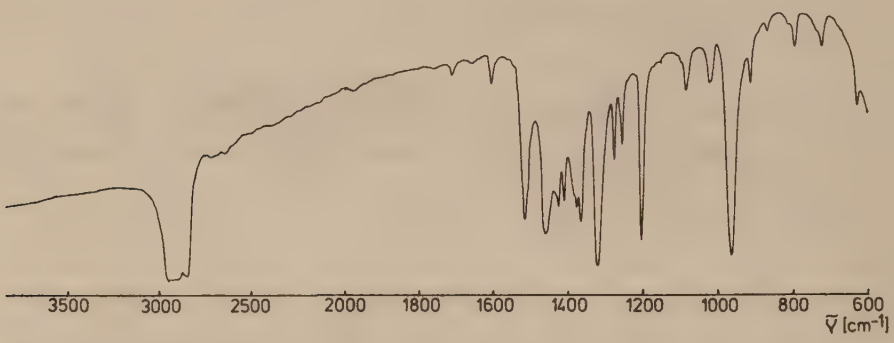


Abb. 15: Infrarot-Spektrum (Nujol) von $FeTIMCl_2$ (3a).

Die Spektren der Komplexe mit anderen Halogen-Atomen zeigen nur geringe, nicht signifikante Unterschiede zu den hier abgebildeten Spektren.

3.3.3 Synthese von Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)-eisen(II) (4)

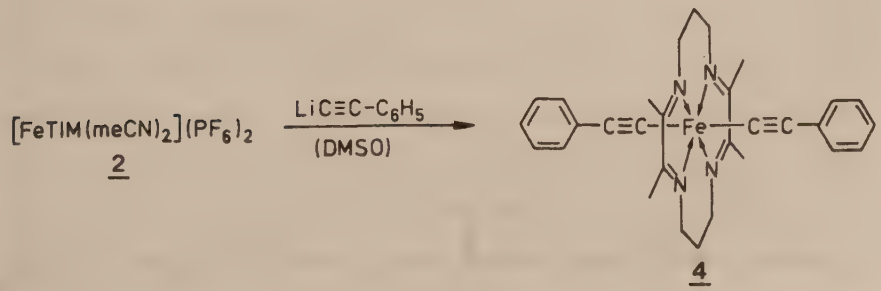
3.3.3.1 Umsetzung von 2 mit Phenylethinyllithium (14a)

Ein einfacher Weg zur Darstellung der bisaxial mit Acetylenen substituierten FeTIM-Komplexe wäre die Umsetzung von 2 mit Phenylethinyllithum gemäß Gleichung (3), S. 43.

Beim Zutropfen einer Lösung von Phenylethinyllithium in Ether (aus Phenylacetylen und n-Butyllithium hergestellt) zu einer Suspension von 2 in THF oder Ether entstanden im wesentlichen teerige Produkte neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung.

Die Probleme bei der Reaktion kommen sicher hauptsächlich von der Unlöslichkeit von 2 in den verwendeten Lösungsmitteln. Die vermutlich entstandene Verbindung $FeTIM(C{\equiv}C\text{-}ph)_2$ (4) ist in den genannten Solventien löslich und geht daher mit der Alkinyllithiumverbindung bevorzugt weitere Reaktionen ein.

Eine Verbesserung brachte die Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel. Beim Auflösen von 2 bildet sich zuerst der tiefblaue Bis-DMSO-Komplex. Im Verlauf des Zutropfens der Phenylethinyllithium-Lösung erfolgte ein Farbumschlag nach rotviolett. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der feste Rückstand mit Toluol extrahiert. Die sehr gute Löslichkeit der entstandenen Verbindung in dem relativ unpolaren Lösungsmittel Toluol deutet auf das Entstehen einer elek-



4

trisch neutralen Spezies FeTIM(C≡C-ph)$_2$ (4) (2 und auch der einfach geladene Komplex 12 sind in Toluol absolut unlöslich).

Durch Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rotvioletter Feststoff isoliert, dessen IR-Spektrum in Abb. 18 dargestellt ist. Die sehr starke Acetylen-Bande bei 2060 cm^{-1} und die Absorptionen des Phenyl-Rings sprechen ebenfalls für eine Spezies FeTIM(C≡C-ph)$_2$.

Eine entgültige Bestätigung brachte das Massenspektrum (Abb. 16). Man erkennt einen Molekülpeek beim berechneten Wert von m/e = 506. Die weitere Fraktionierung erfolgt allerdings nicht unter Abspaltung eines Phenylethinyl-Bruchstückes, sondern unter Abspaltung von Styrol (m$^+$-104, m$^+$-208). Da im IR-Spektrum der Verbindung keine Absorption im C=C-Doppelbindungsbereich (1600-1650 cm^{-1}) auftritt, muß man annehmen, daß der TIM-Makrocyclus im Massenspektrometer unter Hydrierung des Acetylen-Fragments teilweise dehydriert wurde.

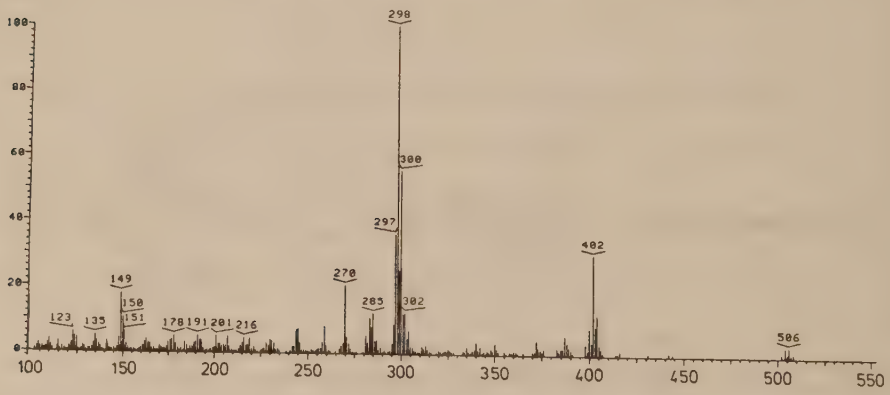


Abb. 16: Massenspektrum von FeTIM(C≡C-ph)$_2$ (4).

Vor der weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde zunächst die Anwendung verschiedener Reinigungsverfahren versucht.

Löslichkeitsversuche ergaben, daß 4 in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petrolether relativ gut löslich ist. Trotzdem war es nicht möglich, 4 aus Petrolether/Toluol umzukristallisieren oder mittels Petrolether aus einem anderen Lösungsmittel auszufällen. Es entstanden immer teerige Produkte, die weniger rein waren als das eingesetzte.

Beim Chromatographieren über basischem Aluminiumoxid (Laufmittel Chloroform) blieb zwar der TIM-Makrocyclus erhalten, aber die Alkinyl-Gruppen spalten ab.

Nur bei Verwendung von silanisiertem Kieselgel als stationäre Phase, das vorher mit Diethylamin desaktiviert wurde, gelang es, eine Fraktion zu eluieren, die noch Acetylen-Banden im IR-Spektrum zeigt. Dieses IR-Spektrum war jedoch relativ schlecht aufgelöst, so daß auch hier partielle Zersetzung angenommen werden muß.

Die weitere Charakterisierung der Verbindung gestaltete sich relativ schwierig. $FeTIM(C{\equiv}C\text{-}ph)_2$ (4) ist in Lösung extrem empfindlich gegen Spuren von Sauerstoff und auch gegen Licht. Deshalb war es nicht möglich, ein UV-Spektrum aufzunehmen. Wegen Spuren von paramagnetischen Verunreinigungen gelang auch kein ^1H-NMR-Spektrum.

In krassem Gegensatz zu der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung steht die Stabilität gegen protische Lösungsmittel.

4 ist im Dunkeln tagelang inert gegen Methanol oder Ethanol. Dies ist erstaunlich, da 4 wegen des hohen pK_A-Wertes von Phenylacetylen (pK_A = 18,5[269]) grundsätzlich gegen Protolyse thermodynamisch instabil sein sollte. Von verdünnter Essigsäure wird die Verbindung allerdings rasch hydrolysiert. Bemerkenswert ist auch der mit etwa 190°C recht hohe thermische Zersetzungspunkt. Die thermische Stabilität liegt damit etwa in der gleichen Größenordnung wie bei σ-Alkinyl-phthalocyaninato-Übergangsmetall-Komplexen[177,270].

3.3.3.2 Umsetzung von 3a mit Phenylacetylen (15) in Diethylamin unter Kupfersalzkatalyse

Von der Arbeitsgruppe um HAGIHARA wurde 1977 eine neue Methode zur Synthese von Übergangsmetall-σ-Alkinyl-Komplexen beschrieben[271]. Sie erhielten eine Reihe von sehr stabilen monomeren und polymeren σ-Alkinyl-Verbindungen mit Ni, Pd und Pt durch direkte Umsetzung von Metallhalogeniden mit Acetylenen in Diethylamin in Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(I)-iodid[272-276].

$$L_nM\text{-}X \;+\; H\text{-}C{\equiv}C\text{-}R \xrightarrow[CuI/HNEt_2]{-HX} L_nM\text{-}C{\equiv}C\text{-}R$$

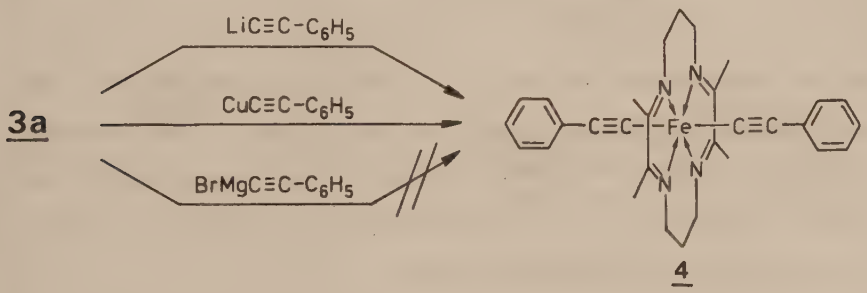
Die Reaktion verläuft vermutlich über das Kupfer(I)-Salz des Acetylens und bot sich wegen ihrer einfachen Durchführbarkeit auch zur Synthese von (4) an. Es zeigte sich aber, daß 3a mit Phenylacetylen unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen keine Reaktion einging. Vielmehr bildete sich ein, allerdings nicht sehr stabiler Komplex des $[FeTIM]^{2+}$ mit Diethylamin.

3.3.3.3 Umsetzung von 3a mit Phenylethinyllithium (14a), Phenylethinylkupfer (14b) und Phenylethinylmagnesiumchlorid (14c)

Bei der Reaktion der Dihalogenverbindung 3a mit Phenylethinyllithium (14a) in THF bildete sich bei Raumtemperatur nach etwa 3 Stunden Reaktionszeit ebenfalls der Bis(phenylethinyl)-Komplex 4.

Die Umsetzung von 3a mit Phenylethinylkupfer (14b) benötigte wegen der heterogenen Reaktionsbedingungen etwa 24 Std. Reaktionszeit, ergab aber dasselbe Produkt.

Diese beiden Reaktionsvarianten ermöglichten eine wesentlich schonendere Aufarbeitung als unter 3.3.3.1 beschrieben, da man zur restlosen Entfernung des DMSO auch im Vakuum erhöhte Temperaturen benötigt.



4

Die Verwendung von Phenylethinylmagnesiumchlorid (14c) (durch Umgrignardisierung aus Phenylacetylen und Ethylmagnesiumchlorid hergestellt[277]) ergab wesentlich schlechtere Ergebnisse als die anderen Reaktionsvarianten. Es bildeten sich im wesentlichen teerige Produkte.

3.3.3.4 Umsetzung von $FeTIMF_2$ (3d) mit 1-Trimethylsilyl-phenylacetylen (14d)

Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe aus in 1-Stellung substituierten Alkinen mittels Fluorid-Ionen ist ein in der organischen Chemie häufig benutztes Verfahren.
Wenn 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen auch mit der Bis-fluoro-Verbindung 3d entsprechend reagiert, sollte sich gemäß Gleichung (6), S. 44 der Bis(phenylethinyl)-Komplex 4 bilden.

Diese Methode wäre von allen beschriebenen sicher die optimalste gewesen, da sowohl das eingesetzte Acetylen 14d als auch das als Nebenprodukt entstehende Fluortrimethylsilan flüchtig sind und sich deshalb aus dem Produkt leicht entfernen ließen. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Synthese des Polymeren $[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$ (5) wichtig, da dieses sich bei der Aufarbeitung sicher nicht so einfach aus der Reaktionsmischung gewinnen läßt, wie das beim Monomer 4 der Fall ist.

Bei den Umsetzungen zeigte sich allerdings, daß $FeTIMF_2$ (3d) unter keinen Bedingungen eine Reaktion mit der Trimethylsilylverbindung eingeht. Auch nach einer Woche Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden.

Vermutlich ist die Fe-F-Bindung zu stabil, um in merklichem Außmaß Fluorid-Ionen freizusetzen.

3.3.3.5 Infrarot-Spektroskopie

Wegen der extremen Empfindlichkeit der Bis(phenylethinyl)eisen(II)-Verbindung 4 unter aeroben Bedingungen mußte für die Herstellung einer Nujol-Verreibung eine geeignete Apparatur gebaut werden, die es gestattete, Festsubstanzen unter Schutzgas mit Nujol zu verreiben und diese Verreibung zwischen die Kochsalz-Fenster zu bringen. Mit einem Glasgerät, wie es in Abb. 17 gezeigt wird, ist das relativ einfach möglich. Die Substanz wird an die unterste, verengte Stelle gebracht, im Hochvakuum entgastes Nujol mit einer Spritze zugegeben und mit einem abgerundeten Glasstab die Verreibung hergestellt. Dann wird das Gerät um 90° gekippt und die beiden NaCl-Fenster nacheinander eingeschoben. Zur Entfernung von an der Oberfäche

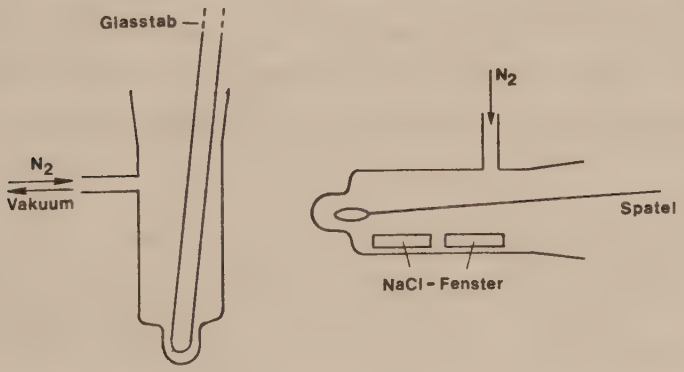


Abb. 17: Glasgerät zur Herstellung von Nujol-Verreibungen für die Infrarot-Spektroskopie unter Schutzgas.

adsorbiertem Sauerstoff wird Hochvakuum angelegt, anschließend im Stickstoffstrom die Verreibung mittels eines Spatels auf

eines der Fenster gebracht und das zweite Fenster mit einer Pinzette daraufgelegt. Auf diese Art und Weise konnte der Luftzutritt vor allem im Zentrum der NaCl-Fenster, wo der Infrarot-Lichtstrahl durchtritt, erheblich vermindert werden. Eintretende Oxidation macht sich in einem Farbumschlag von rot-violett nach braun-grün bemerkbar, so daß sich dies relativ gut kontrollieren läßt.

In Tabelle 4 ist die C≡C-Valenzfrequenz von 4 einigen anderen Verbindungen mit Metall-Phenylethinylbindung gegenübergestellt.

Die C≡C-Valenzfrequenz von 4 liegt in derselben Größenordnung wie in anderen Eisen(II)-σ-Alkinyl-Verbindungen. Die Absenkung der Streckfrequenz gegenüber disubstituierten Alkinen R-C≡C-R ($\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ ca. 2190-2260 cm^{-1}) hat ihre Ursache weniger in einer $d_\pi p_\pi$-Wechselwirkung, die wegen der geringen Elektronenaffinität der Alkinyl-Liganden in Verbindung mit der Oxidationsstufe +II am Eisen nicht nennenswert ist, sondern ist auf eine von

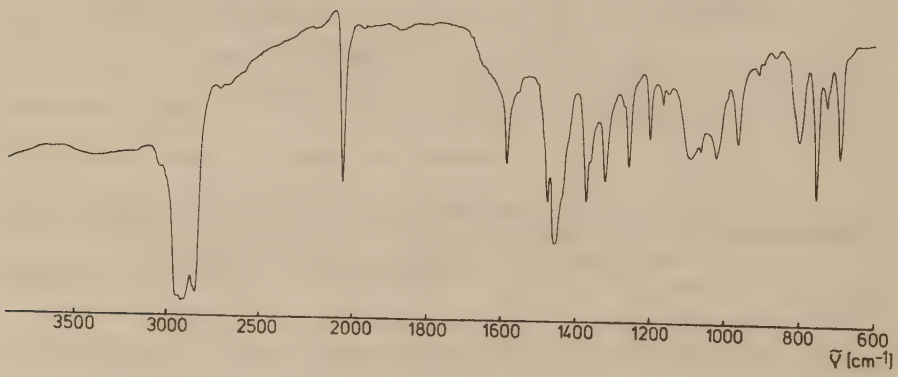


Abb. 18: IR-Spektrum (Nujol) von $FeTIM(C\equiv C\text{-}ph)_2$ (4).

der Polarisierung der M-C-Bindung abhängigen induktiven Schwächung der Dreifachbindung zurückzuführen, wie der Vergleich mit Alkalimetallacetyliden zeigt, die zur π-Wechselwirkung nicht fähig sind[278].

Tab. 4: C≡C-Valenzfrequenzen von Verbindungen mit Metall-Phenylethinyl-Bindung.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ [cm^{-1}]	Ref.
$FeTIM(C\equiv C\text{-}ph)_2$ (4)	2060	diese Arbeit
$Li_2[PcFe(C\equiv C\text{-}ph)_2]\cdot 7$ THF	2066/2076	279
$Li[PcFe(C\equiv C\text{-}ph)(py)]\cdot 4$ THF	2088	279
$PcFe(C\equiv C\text{-}ph)$	2080	278
$PcSn(C\equiv C\text{-}ph)_2$	2120	280
$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2(C\equiv C\text{-}ph)$	2105	281
$Na(C\equiv C\text{-}ph)$	2005	282
$H\text{-}C\equiv C\text{-}ph$	2110	

3.3.4 Versuche zur Synthese von Poly(ethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (5)

Nach den bei der Synthese von monomerem 4 gewonnenen Erfahrungen erschien es für die Synthese des Polymeren $[FeTIM(C\equiv C)]_n$ (5) am sinnvollsten, Dilithioacetylen (16) mit Dichloro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (3a) in THF umzusetzen.

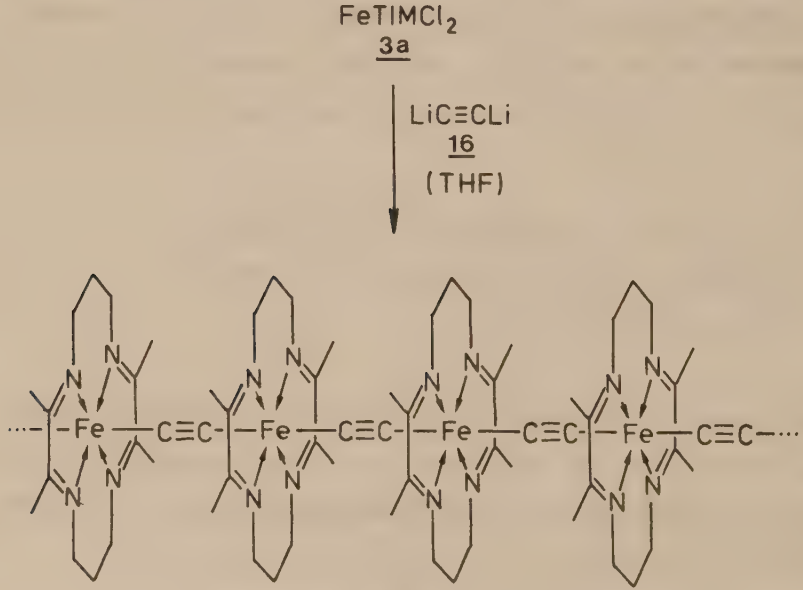
Das Dilithiumsalz wurde nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt:

1) aus käuflichem $LiC{\equiv}CH{\cdot}H_2N(CH_2)_2NH_2$ durch Reaktion mit 1 Mol n-Butyllithium

2) durch Einleiten von gereinigtem und getrocknetem Acetylen in eine Lösung von n-Butyllithium in Ether.

Die zweite Methode war zwar aufwendiger, lieferte aber eine rein weiße Suspension von Li_2C_2, während das nach der ersten Methode dargestellte Produkt gelblich verfärbt war.

Zu dieser Suspension wurde unter Schutzgas eine äquimolare Menge der Dichloro-Verbindung 3a gegeben und wegen der heterogenen Reaktionsbedingungen zwischen 2 und 7 Tagen gerührt. Es bildete sich in allen Fällen eine dunkelrote Suspension. Der



5

Niederschlag wurde abfiltriert und von Filtrat getrennt aufgearbeitet. Der feste Rückstand bestand aus einem in THF löslichen Teil, der extrahiert und einem teerigen, unlöslichen Rest, der verworfen wurde.
Das Filtrat der Reaktionslösung enthielt noch sehr viel unumgesetztes 3a neben Acetylen-haltigen Produkten.

Überraschend war, daß das IR-Spektrum eine sehr starke Bande im Allen-Bereich bei 1915 cm^{-1} zeigte.
Eine Allen-Struktur kann nur durch oxidative Kupplung von Acetylen-Einheiten mit anschließender Reduktion und Umlagerung entstanden sein.
Bei Reaktion des Dilithiumsalzes mit den C=N-Doppelbindungen des Makrocyclus, die als Nebenreaktion möglich ist, ist das Entstehen von Allenen nicht denkbar.

Über den Verlauf der Acetylen-Kupplung und vor allem über die Natur des Oxidationsmittels besteht noch Unklarheit.

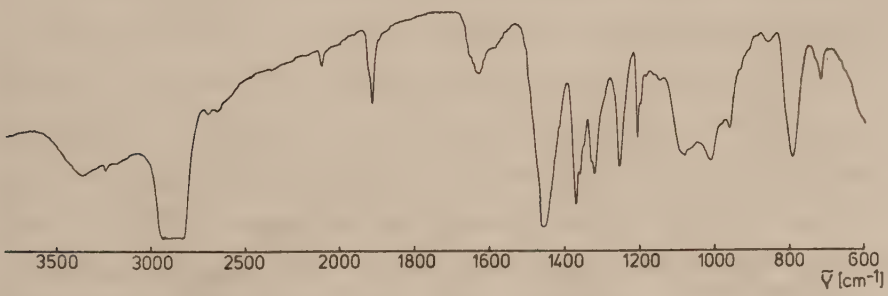


Abb. 19: IR-Spektrum von $[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$ (5).

Im THF-Extrakt des zuerst abfiltrierten Niederschlags war diese Allen-Bande ebenfalls zu finden, allerdings mit reduzierter Intensität.

Die Acetylen-Bande war in allen Produkten sehr schwach. Nach den Auswahlregeln der Infrarot-Spektroskopie sollte sie bei einem symmetrisch substituierten Acetylen, wie es im Polymer 5 vorliegt, sogar ganz verschwinden.

Eine sehr schwache Absorption bei 3260 cm^{-1} wird der Acetylen-C-H-Schwingung zugeschrieben und zeigt das Vorliegen von protonierten Endgruppen an.

Das extrem luftempfindliche Produkt enthält noch THF als Kristallsolvens, wie an einer starken und breiten Bande um 1050 cm^{-1} zu sehen ist.

In Abb. 20 ist das Massenspektrum von 5 dargestellt. Die $[FeTIM(C{\equiv}C)]^+$-Monomereinheit erscheint als Signal geringer Intensität bei m/e = 328. Als weitere Signale wären

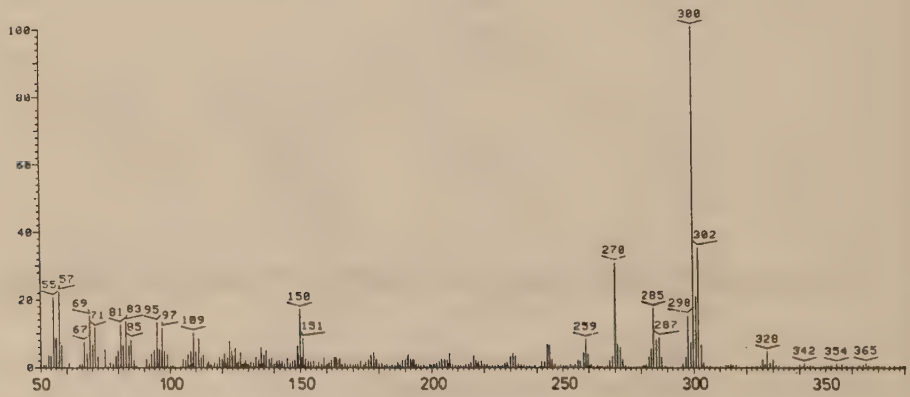


Abb. 20: Massenspektrum von $[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$ (5).

$[FeTIM(C{\equiv}C)_2]^+$ bei m/e = 352 und $[FeTIM]^+$ bei m/e = 304 zu erwarten. Das erstere ist nicht zu erkennen. Das $[FeTIM]^+$-Fragment erscheint hier wie auch beim Monomer 4 in dehydrierter Form bei m/e = 300.

Die Elementaranalyse des Produkts lag auch bei Berücksichtigung des noch enthaltenen THF total neben den für das Polymer 5 errechneten Werten. Außerdem ergab sich noch ein beträchtlicher Restchlorgehalt zwischen 5 und 10 %.

Die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel) führte zu keiner Vereinheitlichung des Reaktionsablaufs. Da außerdem Reinigungsversuche durch Extraktion oder Umkristallisation keine wesentliche Verbesserung der analytischen Daten erbrachten, wurde auf weitere Versuche zur Darstellung des Polymeren 5 verzichtet.

3.3.5 Diskussion

Die Stabilität von Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindungen wird nur zum Teil von den elektronischen Verhältnissen am Metall bestimmt, die die thermodynamische Stabilität beeinflussen[283]. Besonders stabil sind Verbindungen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen mit π-Akzeptor-Liganden am Metall. Es sind nur wenige Zahlenwerte für die Stärke von M-C-Bindungen bekannt. Sie liegen meist unter 120 kJ/Mol[284], so daß radikalischer Zerfall leicht möglich ist.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Stabilität solcher Verbindungen haben auch sterische Faktoren, die die kinetische Sta-

bilität bestimmen. Hier wären zu nennen:

- Substitutionsstabilität durch koordinative Absättigung am Metall
- Verhinderung von typischen Zerfallsreaktionen wie α- und β-Hydrideliminierung durch das Fehlen von α- und β-ständigen Wasserstoff-Atomen am Alkyl-Ligand
- Unterdrückung der reduktiven Eliminierung durch trans-Konfiguration

Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (4) erfüllt zumindest die zur kinetischen Stabilisierung genannten Kriterien. Die π-Wechselwirkung mit dem TIM-Liganden ist aber offenbar nicht ausreichend, um die Oxidationsstufe +II am Eisen zu stabilisieren.

Abgesehen von der Photolabilität, die für diesen Verbindungstyp charakteristisch ist, wurde Zersetzung durch Oxidation als einziger Zerfallsweg beobachtet.

Wenn es gelänge, die Oxidationsempfindlichkeit zu reduzieren, könnte man recht stabile Bis-σ-Alkinylkomplexe erwarten. Dies könnte durch elektronenziehende Substituenten am Makrocyclus bewirkt werden, wie an Phthalocyaninato- und Tetraphenylporphinato-Komplexen gezeigt wurde[164,190,194].

Wie eigene Versuche ergaben, ist jedoch ein TIM-Makrocyclus, bei dem alle Methyl-Gruppen durch Trifluormethyl-Gruppen ersetzt wurden, nicht stabil.

Hervorzuheben ist besonders die im Vergleich zu $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}ph)_2]\cdot 7$ THF stark reduzierte Protolyseempfindlichkeit von 4. Dies wird auf die veränderten Ladungsverhältnisse zurückgeführt. Während 4 eine elektrisch neutrale Verbindung darstellt, ist in $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}ph)_2]\cdot 7$ THF wegen des starken Carbanionencharakters der Alkinylliganden der hydrolytische Zerfall quasi vorgegeben.

Die Stabilitätsverhältnisse sollten im Polymer $[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$ (5) etwa dieselben sein wie im der monomeren Verbindung 4. Probleme ergeben sich aus der nicht quantitativ verlaufenden Umsetzung der Dihalogenverbindung 3a mit dem Dilithioacetylen (16) und den sicherlich ablaufenden Nebenreaktionen wie z.B. Angriff an der C=N-Doppelbindung des TIM-Makrocyclus durch Dilithioacetylen (16).
Dies führt dazu, daß sich kein hochmolekulares Polymer bildet, sondern allenfalls Oligomere, die wegen der Nebenreaktionen an manchen Stellen auch chemisch verändert sind.

Die durch die extreme Oxidationsempfindlichkeit zusätzlich eingeschränkten Reinigungsmöglichkeiten machen die Gewinnung eines reinen Polymers 5 unmöglich.

Einen Ausweg könnte eine andere Methode zur Knüpfung der Metall-Kohlenstoff-Bindung bringen, die keine Nebenreaktionen mit dem Makrocyclus zuläßt.

3.4 Synthese und Eigenschaften von monomeren Bisaddukten $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6)

3.4.1 Vorbemerkungen

Bisaddukte des $[FeTIM]^{2+}$-Systems mit neutralen Donorliganden sind prinzipiell bereits bekannt. Es erschien zunächst sinnvoll, monomere Bisaddukte $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6) mit den später als Brückenliganden verwendeten zweizähnigen Liganden Pyrazin (8a), 4,4'-Bipyridin (8b), 1,4-Diisocyanobenzol (8c), 3-Cyanopyridin (8d), 4-Cyanopyridin (8e), 4-Isocyanopyridin (8f) und Thiazol (8g) zu synthetisieren, da die dabei gewonnenen Erfahrungen bei der Synthese und Charakterisierung der Polymeren sehr hilfreich sein würden.
Um zusätzliche Vergleichsdaten zu erhalten, wurden auch Addukte mit Isocyanobenzol (8h), 2-Cyanopyridin (8i), Pyridin (8l), 3,5-Dimethylpyridin (8m), 4-Aminopyridin (8n), Methylpyrazin (8o), 2,6-Dimethylpyrazin (8p), Chlorpyrazin (8q), Imidazol (8r), 1,2,4-Triazol (8s), Tetrazol (8t), N-Methylimidazol (8u) und 4-Methylimidazol (8v) synthetisiert, welche wegen des Fehlens einer zweiten Koordinationsstelle oder wegen sterischer Abschirmung derselben nur als einzähnige Liganden fungieren können.

Mit Ausnahme des 4-Isocyanopyridins sind alle genannten Liganden entweder käuflich oder nach literaturbekannten Vorschriften leicht herzustellen (siehe experimenteller Teil).

3.4.2 Synthese von 4-Isocyanopyridin (8f)

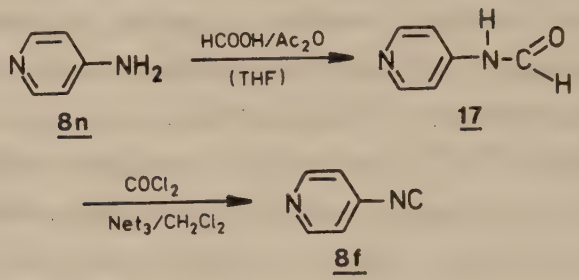
Trotz der einfachen Struktur ist für 4-Isocyanopyridin (8f) bisher in der Literatur keine Synthese beschrieben.
Es wurde deshalb zunächst versucht, 8f analog dem Phenylisonitril herzustellen. Die einfachste Methode ist die Hofmannsche Carbylaminreaktion, die beim Phenylisonitril Ausbeuten von 57 % liefert[285,286]. Wurde aber statt des Anilins das 4-Aminopyridin eingesetzt, wies das Reaktionsgemisch anschließend nur einen schwachen Isonitrilgeruch auf und es entstanden hauptsächlich teerige Produkte. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnten keine nennenswerten Mengen an 8f isoliert werden.

Als weitere Methode zur Synthese von 8f bot sich die Dehydratisierung von 4-Pyridylformamid (17) mit Phosgen nach der Methode von UGI[287,288] an.

Von den verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Formamids 17 erwies sich das von OKUDA[289] den anderen[290,291] bezüglich Ausbeute und Reinheit der Verbindung überlegen.
Dabei wird 4-Aminopyridin (8n) in THF-Lösung 2 Tage mit einem aus Ameisensäure und Acetanhydrid hergestellten Formylierungsreagens bei Raumtemperatur gerührt.

Die Umsetzung des Formamids 17 mit einer toluolischen Lösung von Phosgen erfolgte in einem 1:1-Gemisch von Triethylamin und Dichlormethan, in dem 17 allerdings kaum löslich ist. Durch verlängerte Reaktionszeit wurde versucht, trotzdem quantita-

tive Umsetzung zu erreichen. Erst nach zweimaliger Säulenchromatographie mit anschließender Sublimation konnte analysenreines 4-Isocyanopyridin erhalten werden.



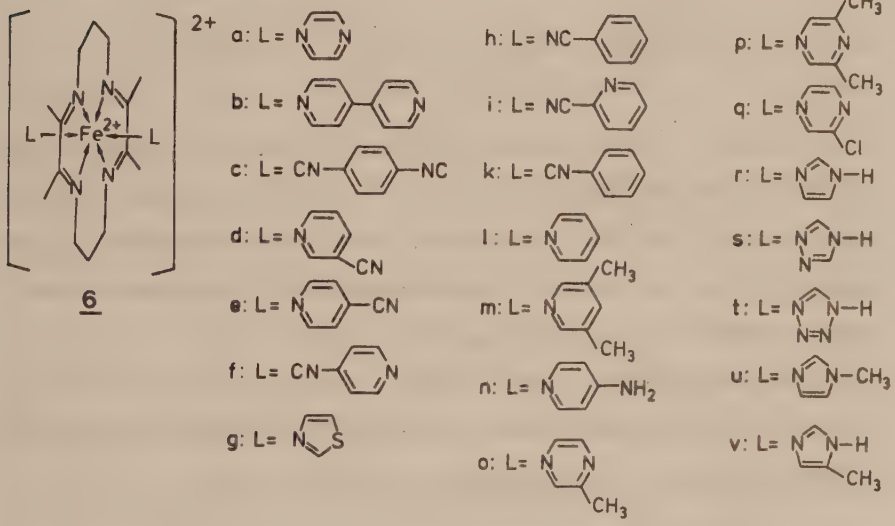
Die Ausbeute lag bei mehreren Ansätzen aber nie über 2 %. Angesichts der leichten Darstellbarkeit von Phenylisonitril ist dies erstaunlich niedrig. Offenbar ist 8f unter den Reaktionsbedingungen sowohl der Carbylaminreaktion als auch der Phosgenierung nicht stabil und zersetzt sich gleich wieder.

Auch beim Anfertigen von Kernresonanzspektren wurde festgestellt, daß sich Lösungen von 8f in $CDCl_3$ (vermutlich wegen vorhandener Säurespuren) innerhalb von Minuten teerig-braun färben. Ansonsten waren die farblosen Kristalle von 8f bei -25°C wochenlang ohne erkennbare Zersetzung haltbar.

Die Identität der Verbindung wurde durch IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, sowie durch Elementaranalyse gesichert (siehe experimenteller Teil).
Im Infrarot-Spektrum von 8f erscheint die NC-Valenzfrequenz als Dublett (Zentrum bei 2130 cm^{-1}). Diese Aufspaltung wurde auch bei einigen anderen Isonitrilen gefunden[292].

3.4.3 Synthese der monomeren Bisaddukte 6

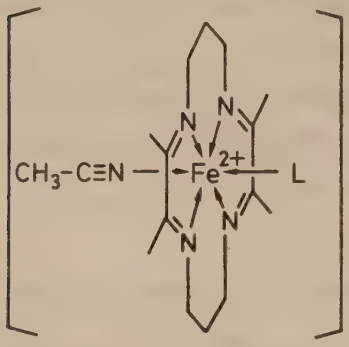
Die Komplexe $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6) wurden durch Umsetzung von 2 mit einem Überschuß des entsprechenden Liganden erhalten. Die Reaktionen wurden meist in Methanol bei Raumtemperatur oder bei 50°C durchgeführt, bei flüssigen oder niedrig schmelzenden Liganden auch ohne Lösungsmittel.
Die Isolierung geschah je nach Reaktionsbedingungen durch Abfiltrieren der Komplexe oder Abdestillieren bzw. Absublimieren des überschüssigen Liganden im Vakuum.

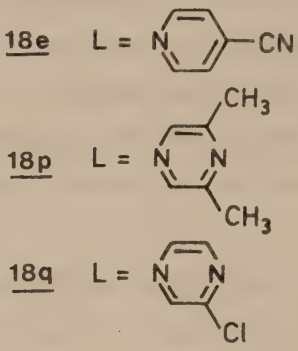


In den meisten Fällen entstand so direkt das Bisaddukt 6. Mit Chlorpyrazin (8q) bildete sich allerdings auch im reinen Liganden ein gemischtes Addukt $[FeTIM(meCN)(Clpyz)](PF_6)_2$ (18q). Unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, auch das zweite Acetonitril-Molekül gegen den Ligan-

den L auszutauschen.

Dimethylpyrazin (8p) reagierte in der Schmelze überhaupt nicht mit 2. In methanolischer Lösung entstand das gemischte Addukt $[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)_2$ (18p).





Bei der Umsetzung mit 4-Cyanopyridin (8e) war das Produkt von den Reaktionsbedingungen abhängig. In methanolischer Lösung bildeten sich auch bei einem Überschuß von 8e das gemischte Addukt 18e mit Acetonitril, bei Reaktion in der Schmelze des reinen Liganden wurden das Bisaddukt 6e isoliert. $[FeTIM(4\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6e) konnte allerdings nie in ganz reiner Form erhalten werden, sondern war immer durch das Polymer $[FeTIM(\mu\text{-}4\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_2$ (7e) verunreinigt.

Umgekehrt ergab die Umsetzung von 2 mit 3-Cyanopyridin in der Schmelze ein sauberes Monomer 6d, während sich in Lösung z.T. Oligomere bildeten.

Bei thermoanalytischen Untersuchungen[293] an Cyanopyridin-Eisen(III)-Komplexen wurde für das meta-Isomere eine um 120°C höhere Zersetzungstemperatur als für das para-Isomere gefun-

den. Offenbar unterscheiden sich die Komplexbildungseigenschaften von 3- und 4-Cyanopyridin ganz wesentlich. Möglicherweise erniedrigt die para-ständige Nitrilgruppe durch ihre elektronenziehenden Eigenschaften die Elektronendichte am Pyridin-N-Atom stärker, als dies in meta-Stellung möglich ist. Ergebnisse von UV-spektroskopischen Untersuchungen[293] können ebenfalls in diese Richtung gedeutet werden.
Auch die unterschiedlichen Auswirkungen der Koordination am Pyridinstickstoff auf die Valenzfrequenz der nicht koordinierten CN-Gruppe (vergl. Tab. 7,S. 85) hat ihre Ursache in einer konjugativen Wechselwirkung.

Wegen der begrenzten thermischen Stabilität von 1,4-Diisocyanobenzol (dib) (8c) konnten mit diesem Liganden keine Umsetzungen in der Schmelze durchgeführt werden.
Bei der Umsetzung von 2 mit einem Überschuß von dib in Methanol bildete sich nie ein Monomer $[FeTIM(dib)_2](PF_6)_2$ (6c), sondern grundsätzlich das Polymer $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c). Dieses Verhalten findet sich auch beim Phthalocyaninatoeisen(II)-System, wo die Bildung eines dib-überbrückten Polymeren gegenüber einem Monomer stark bevorzugt ist[190].

Bei allen Liganden, die in Nachbarstellung zum Donoratom einen oder zwei Substituenten enthalten (z.B. 2,5-Dimethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyridin, 2-Methylimidazol, Benzimidazol) ist die Koordination am $[FeTIM]^{2+}$ sterisch gehindert.
2-Methylimidazol und Benzimidazol bilden zwar in Lösung Addukte, die UV-spektroskopisch nachgewiesen wurden, eine Isolierung war aber nicht möglich.

Die sterische Abschirmung besteht nur bei Koordination an makrocyclischen Metallkomplexen. Mit Metallsalzen bilden in 2-Stellung substituierte Pyrazine[294-298] und 2-Methylimidazol[299] stabile Komplexe.

Imidazol (8r), die substituierten Imidazole (8u,v), Triazol (8s) und Tetrazol (8t) bildeten in methanolischer Lösung spontan die Monomeren $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6r-t). Bei dem Triazol-Komplex 6s und dem Tetrazol-Komplex 6t war jedoch immer noch überschüssiger Ligand enthalten, der sich nur durch mehrtägige Hochvakuumsublimation entfernen ließ.

3.4.4 IR- und FIR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren der Bisaddukte $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6) und $[FeTIM(meCN)(L)](PF_6)_2$ (18) sind wesentlich bandenreicher als das von 2. Durch Vergleich lassen sich einzelne Banden relativ leicht dem Makrocyclus bzw den axialen Liganden zuordnen.

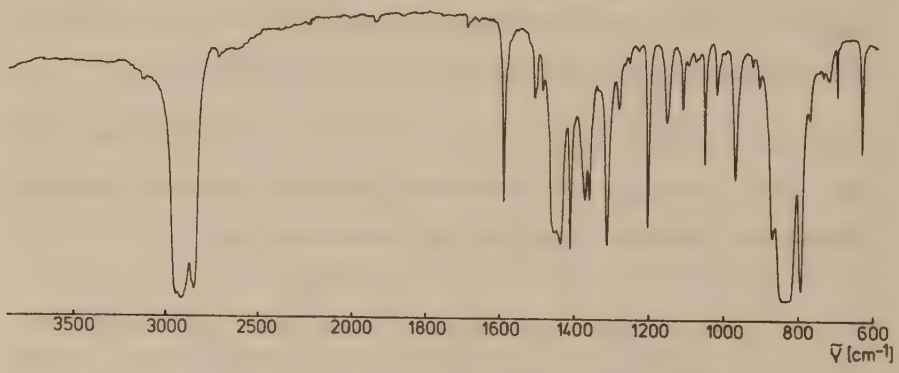


Abb. 21: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a).

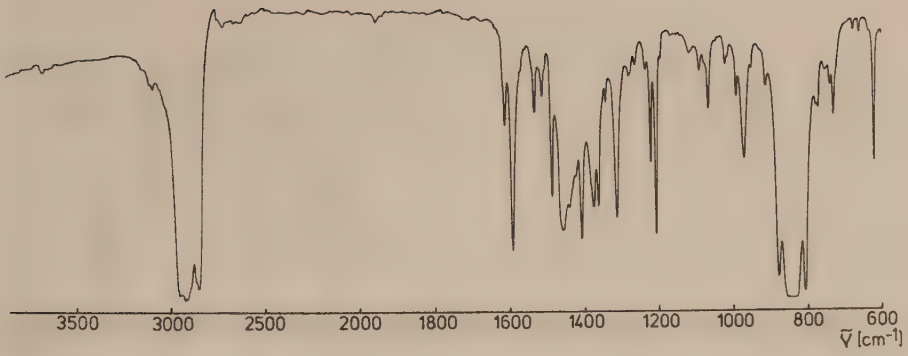


Abb. 22: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(bpy)_2](PF_6)_2$ (6b).

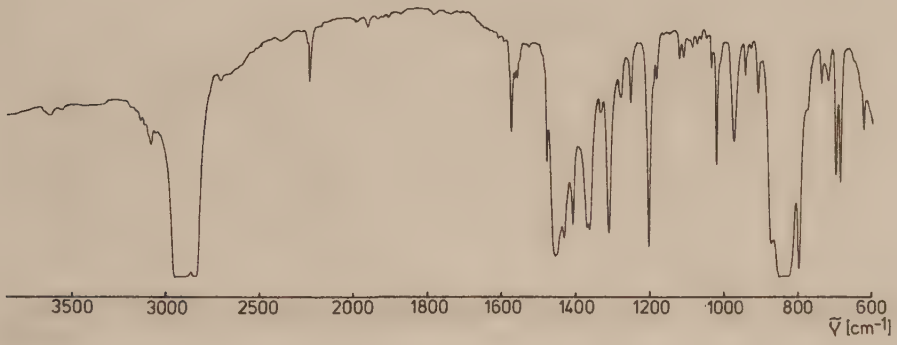


Abb. 23: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6d).

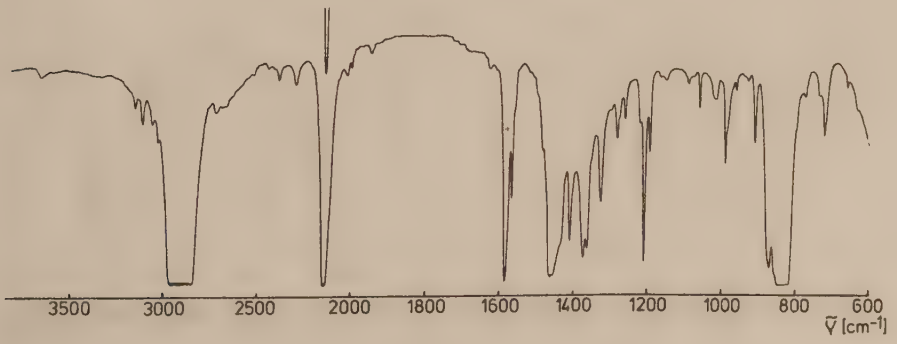


Abb. 24: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(pyNC)_2](PF_6)_2$ (6f).

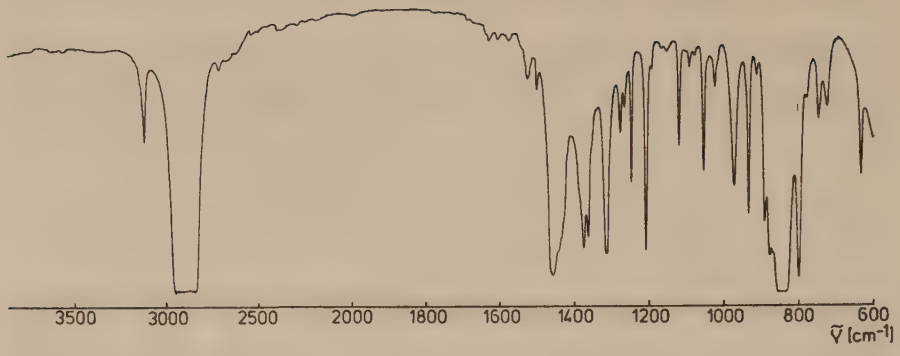


Abb. 25: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(thz)_2](PF_6)_2$ (6g).

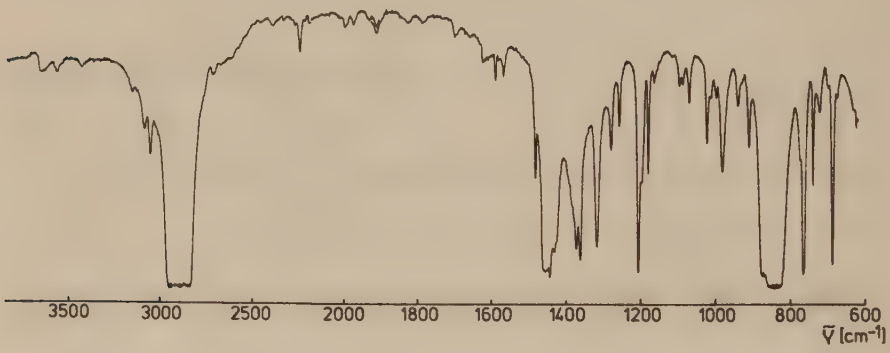


Abb. 26: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(phCN)_2](PF_6)_2$ (6h).

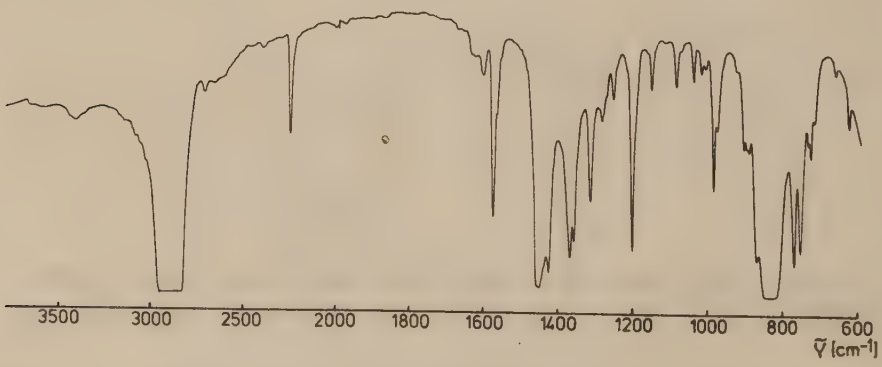


Abb. 27: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(2\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6i).

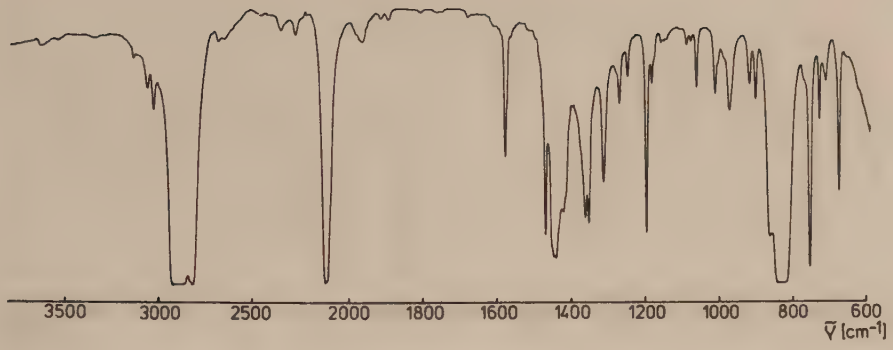


Abb. 28: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$ (6k).

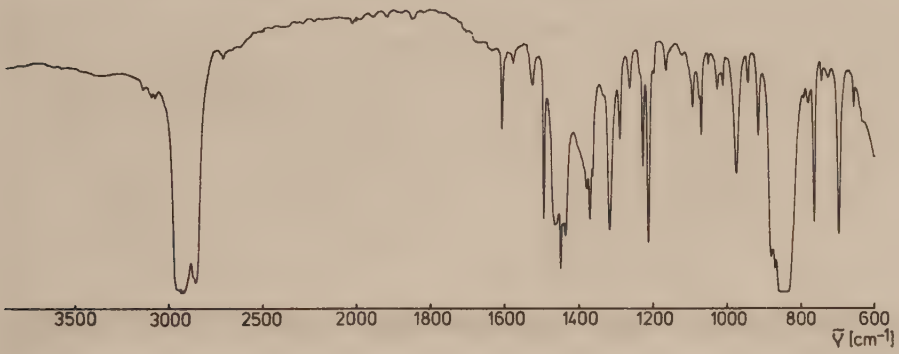


Abb. 29: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(py)_2](PF_6)_2$ (6l).

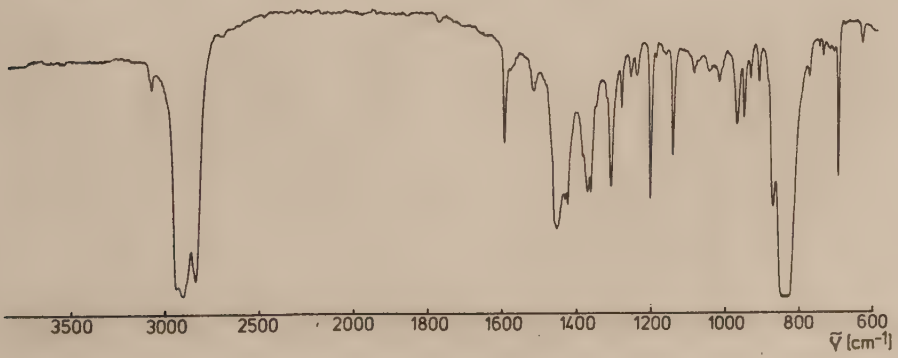


Abb. 30: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(me_2py)_2](PF_6)_2$ (6m).

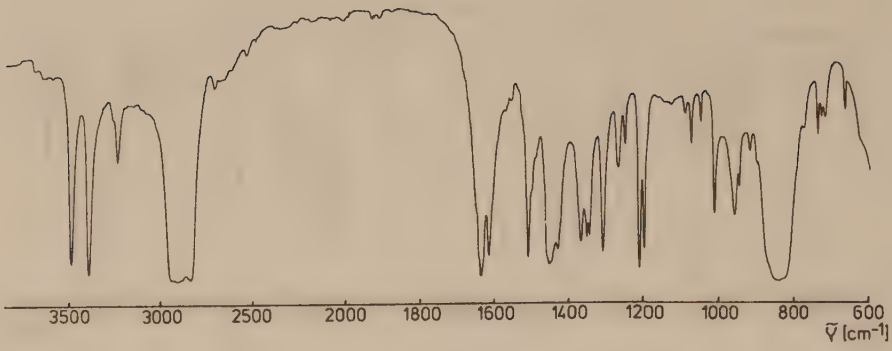


Abb. 31: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(NH_2py)_2](PF_6)_2$ (6n).

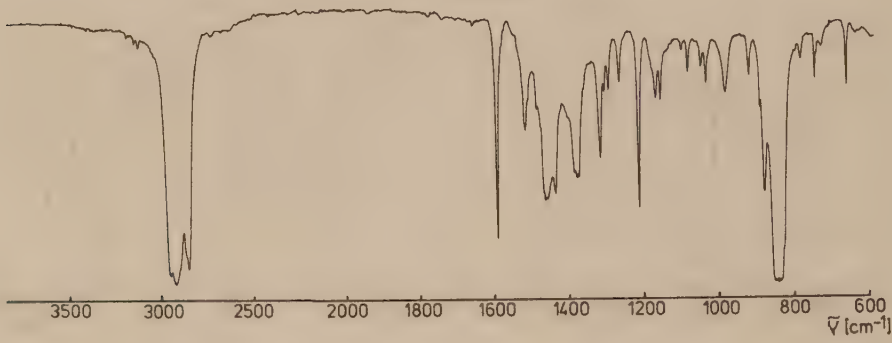


Abb. 32: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(mepyz)_2](PF_6)_2$ (6o).

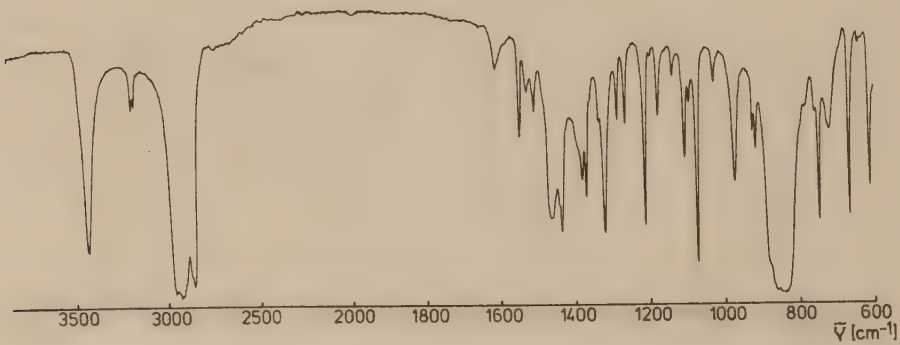


Abb. 33: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r).

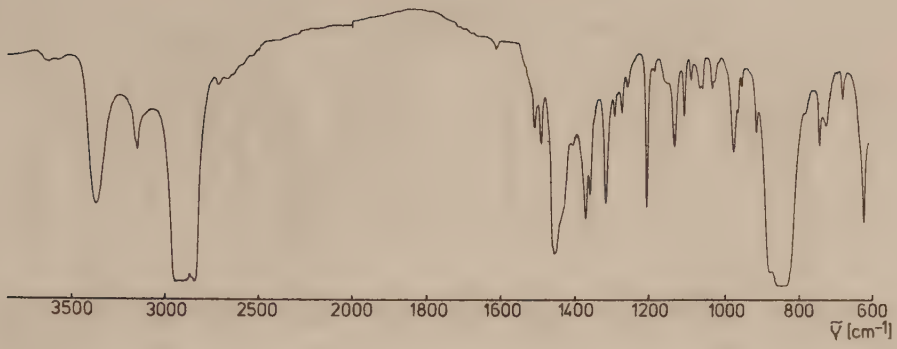


Abb. 34: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(triH)_2](PF_6)_2$ (6s).

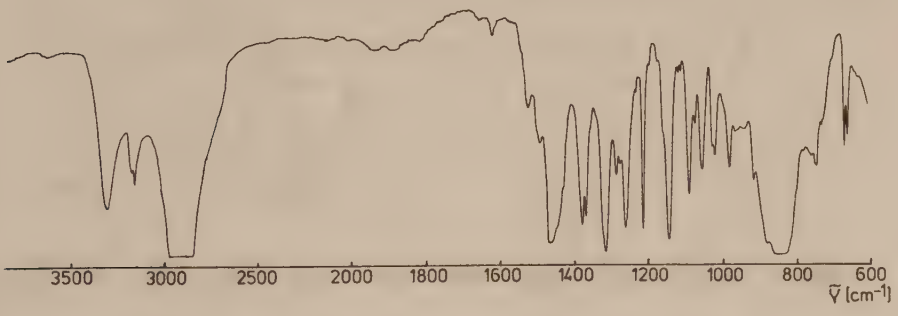


Abb. 35: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(tetH)_2](PF_6)_2$ (6t).

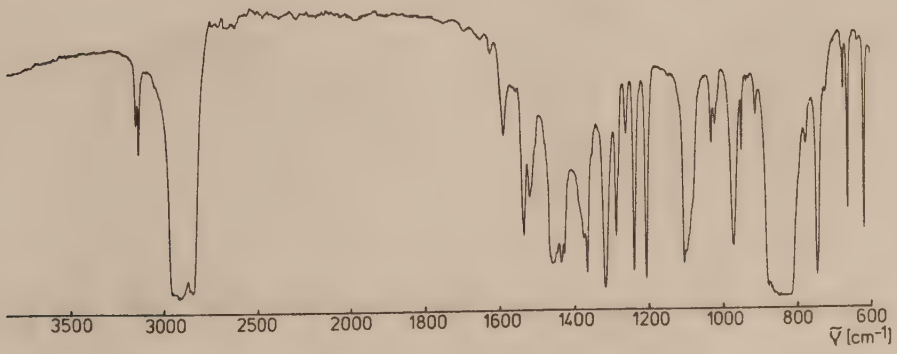


Abb. 36: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(N\text{-}meim)_2](PF_6)_2$ (6u).

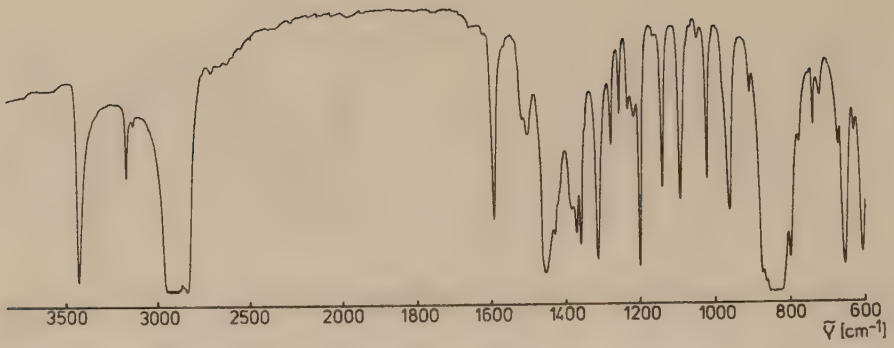


Abb. 37: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(4\text{-}meimH)_2](PF_6)_2$ (6v).

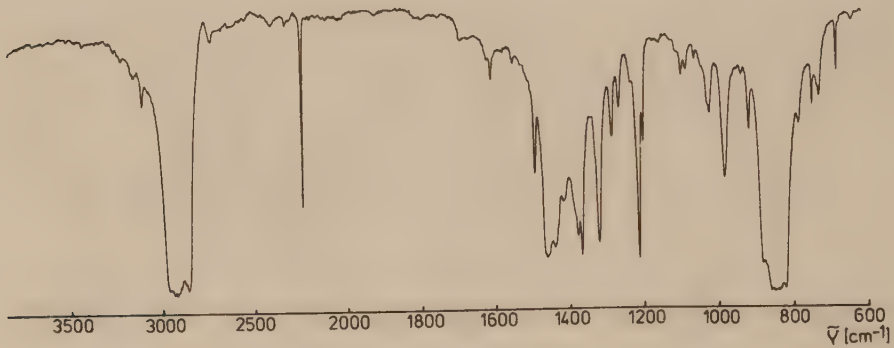


Abb. 38: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$ (18e).

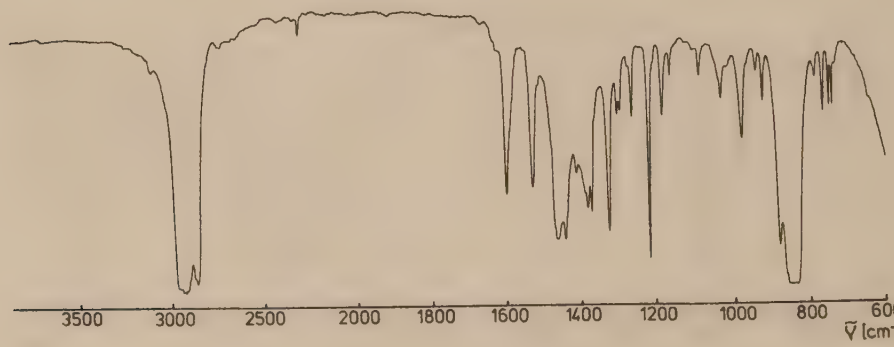


Abb. 39: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)_2$ (18p)

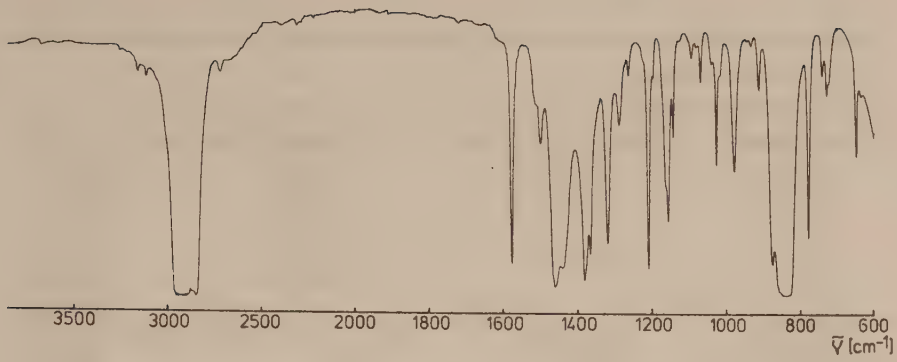


Abb. 40: IR-Spektrum (Nujol) von [FeTIM(meCN)(Clpyz)]$(PF_6)_2$ (18q).

Tab. 5: Charakteristische IR-Banden von Makrocyclus und axialen Liganden in den monomeren Bisaddukten 2 und 6 [a)]

Verbindung		TIM	L
$[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$	(2)	1626 w	2330 w
		1565 w	2295 w
		1322 s	1043 w
		1290 m	
		1260 m	
		1210 s	
		1095 w	
		1025 w	
		981 m	
		915 m	
		722 w	
$[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$	(6a)	1315 s	3140 vw
		1285 m	1592 s
		1258 w	1510 m
		1209 s	1415 s
		1023 m	1157 m
		973 m	1114 m
		910 w	1055 s
			799 s
			700 m
			635 s

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung		TIM	L
$[FeTIM(bpy)_2](PF_6)_2$	(6b)	1313 s	1615 m
		1280 w	1593 s
		1209 s	1534 w
		1090 w	1514 w
		1021 w	1488 m
		970 m	1410 m
		912 w	1220 m
			1068 m
			990 w
			880 m
			807 m
			620 s
$[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$	(6d)	1314 s	2245 m
		1281 w	1578 m
		1255 w	1480 w
		1208 s	1410 w
		978 m	1022 m
		910 m	801 s
			700 m
			689 m
$[FeTIM(4\text{-}pyNC)_2](PF_6)_2$	(6f)	1327 m	3120 w
		1282 w	2140 ss
		1261 w	1584 s
		1210 s	1569 m
		1020 w	1410 m
		985 sh	1195 w
		910 m	990 m
$[FeTIM(thz)_2](PF_6)_2$	(6g)	1320 s	3122 m
		1275 w	1245 m
		1262 w	1108 m
		1207 s	1050 m
		1090 w	930 s
		1020 w	798 s
			630 m
$[FeTIM(phCN)_2](PF_6)_2$	(6h)	1320 s	3060 w
		1280 w	2251 w
		1259 w	1482 w
		1208 s	1180 m
		1015 sh	1071 w
		982 m	1025 m
		910 w	765 s
		720 w	740 m
			689 s

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung		TIM	L
$[FeTIM(2\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$	(6i)	1322 m	2260 m
		1290 w	1580 s
		1260 w	1159 w
		1210 s	1045 w
		1092 w	994 s
		985 sh	779 s
			762 s
$[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$	(6k)	1323 m	3100 w
		1279 w	3060 w
		1257 w	2140 ss
		1210 s	1587 m
		1097 w	1480 m
		980 m	1190 w
		910 w	1070 m
		720 w	1020 w
			928 w
			763 s
			738 m
			682 s
$[FeTIM(py)_2](PF_6)_2$	(6l)	1313 s	1604 m
		1288 w	1523 w
		1260 w	1490 s
		1210 s	1447 m
		1090 w	1225 m
		973 m	1160 w
		914 m	1068 w
			760 s
			694 s
$[FeTIM(me_2py)_2](PF_6)_2$	(6m)	1314 s	3100 w
		1287 m	1600 s
		1261 w	1245 w
		1209 s	1150 s
		975 m	956 m
		915 w	700 s

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung		TIM	L
$[FeTIM(NH_2py)_2](PF_6)_2$	(6n)	1324 s	3500 s
		1275 m	3405 s
		1255 w	3250 m
		1210 s	1653 s
		970 s	1631 s
		740 w	1528 s
		730 w	1385 m
			1225 s
			1085 w
			1060 w
			1025 m
			960 sh
			750 w
			675 w
$[FeTIM(mepyz)_2](PF_6)_2$	(6o)	1316 m	3120 w
		1290 w	1591 s
		1262 w	1518 m
		1211 s	1168 m
		1030 w	1153 m
		980 m	1080 w
		918 w	741 m
		780 w	659 m
		720 w	
$[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$	(6r)	1315 s	3425 s
		1280 m	3180 w
		1260 m	3162 w
		1209 s	1604 w
		1095 w	1540 m
		1021 w	1520 w
		968 m	1502 w
		910 w	1171 m
		715	1100 m
			1069 s
			742 s
			660 s
			608 s
$[FeTIM(triH)_2](PF_6)_2$	(6s)	1320 s	3365 s,br
		1290 w	3150 m
		1271 w	1509 w
		1208 s	1490 w
		1090 w	1130 m
		1030 w	1105 m
		975 m	675 w
		910 w	620 m
		740 w	
		720 w	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung		TIM	L
$[FeTIM(tetH)_2](PF_6)_2$	(6t)	1320 sh	3310 s,br
		1288 w	3160 m
		1210 s	1525 w
		1070 w	1495 w
		980 m	1315 s
			1261 s
			1142 s
			1088 s
			1051 m
			1020 m
			668 m
			660 m
$[FeTIM(N\text{-}meim)_2](PF_6)_2$	(6u)	1320 s	3160 m
		1289 s	3145 m
		1260 w	1590 m
		1208 s	1535 s
		1021 w	1520 m
		972 s	1240 s
		912 w	1004 s
			1195 sh
			1030 w
			746 s
			675 w
			663 s
			620 s
$[FeTIM(4\text{-}meimH)_2](PF_6)_2$	(6v)	1318 s	3440 s
		1284 w	3190 m
		1260 m	1600 s
		1208 s	1515 m
		972 s	1280 w
		720 w	1235 m
			1220 m
			1143 m
			1097 s
			1020 m
			800 m
			780 sh
			740 m
			655 s
			610 m

a) Nujol-Verreibung

Alle Verbindungen zeigen zusätzlich noch die starken Banden des Hexafluorophosphats bei 845 cm^{-1} und 560 cm^{-1}.

Tab.6: Charakteristische IR-Banden von Makrocyclus und axialen Liganden in den monomeren Bisaddukten 18 [a]

Verbindung	TIM	L
$[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$ (18e)	1318 s	3095 w
	1280 m	2310 vw
	1260 w	2240 s
	1210 s	1605 w
	1091 w	1490 m
	1020 w	1080 w
	978 m	676 w
	911 w	
	740 w	
	722 w	
$[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)_2$ (18p)	1320 s	2300 w
	1288 w	1594 s
	1256 m	1525 s
	1210 s	1295 w
	1084 w	1175 m
	1027 w	1152 w
	973 m	932 w
	918 w	758 m
		740 w
		731 w
$[FeTIM(meCN)(Clpyz)](PF_6)_2$ (18q)	1321 s	1579 s
	1290 w	1500 w
	1264 w	1165 sh
	1210 s	1157 s
	1095 w	1143 w
	980 m	1070 w
	913 m	1028 m
	740 w	780 s
	722 sh	729 w
		650 m

a) Nujol-Verreibung

Alle Verbindungen zeigen zusätzlich noch die starken Banden des Hexafluorophosphats bei 845 cm^{-1} und 560 cm^{-1}.

In allen Komplexen findet man die für Hexakoordination am Eisen charakteristische Bande des TIM-Makrocyclus zwischen 1210 und 1205 cm^{-1}.

In den Addukten 6d und 18e mit 3- und 4-Cyanopyridin erscheint die C≡N-Valenzfrequenz gegenüber dem freien Liganden nahezu unverändert, da diese Liganden bevorzugt am Pyridin-Stickstoff-Atom koordinieren.

Beim Vergleich der Spektren von 6d und 18e fällt auf, daß die CN-Bande in 18e wesentlich schärfer und intensiver auftritt als in 6d, obwohl in 6d pro Molekül des Komplexes zwei solcher Gruppen vorhanden sind.

In 2-Cyanopyridin ist eine Koordination aus sterischen Gründen nur an der CN-Gruppe möglich. Die CN-Bande verschiebt sich

Tab. 7: CN-Valenzfrequenzen einiger Liganden im freien Molekül und in den Bisaddukten 6 bzw. 18.

Ligand	$\tilde{\nu}_{CN}$ [cm^{-1}] freies Molekül	Komplex[b]	Koordination
meCN	2254[a]	2295/2310	CN
phCN	2234[c]	2251	CN
2-pyCN	2240[a]	2260	CN
3-pyCN	2240[b]	2245	py
4-pyCN	2245[b]	2230	py

a) Film

b) Nujol-Verreibung

c) n-Heptan-Lösung[300]

deshalb im Komplex 6i um 20 Wellenzahlen zu höherer Energie. Dieses Verhalten findet sich entsprechend auch im Acetonitril-Komplex 2 und im Benzonitril-Komplex 6h (vergl. Tabelle 7). Gleichzeitig beobachtet man eine charakteristische Erniedrigung der Intensität der Banden bei Koordination am Eisen (vergl. auch Abb. 13).

Vergleicht man die den koordinierten Liganden zugeordneten Banden in den Tabellen 5 und 6 mit den Infrarot-Spektren der reinen Liganden, so muß man grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden:

Bei den symmetrischen Liganden Pyrazin und Bipyridin (D_{2h}-Symmetrie) wird durch Koordination an einem Stickstoffatom die Symmetrie auf C_{2v} erniedrigt. Dadurch erhält man ein grundsätzlich anderes Infrarot-Spektrum, da sich die Intensitäten der Banden ändern und viele Banden, die im reinen Liganden IR-inaktiv sind, nun aktiv werden. Dieser Effekt ist beim Pyrazin besonders ausgeprägt und wird in Kap. 3.5.1.3 ausführlich diskutiert.

Der zweite mögliche Fall sind die unsymmetrischen Liganden. Hier hat die Koordination keinen Einfluß auf die Symmetrie und nur geringen Einfluß auf die Bandenlage. Die Intensität einer Absorption kann sich aber relativ stark ändern.
Exemplarisch soll dies am Beispiel des Pyridins gezeigt werden: Freies py absorbiert bei 1599, 1482, 1441, 1217, 1148, 1068, 749 und 703 cm^{-1} 301).
Ein Vergleich mit den Daten in Tab. 5 (S. 81) zeigt, daß sich die Banden bei Koordination maximal um 15 cm^{-1} verschieben.

Alle Addukte 6a,o-q mit Pyrazin und substituierten Pyrazinen zeigen eine starke Absorption zwischen 1590 und 1600 cm^{-1}, die der zentrosymmetrischen Ringschwingung zugeordnet wird. In den Komplexen mit Pyridin und substituierten Pyridinen erscheint diese Bande ebenfalls, allerdings etwas verschoben.

NYHOLM und Mitarbeiter[296,297,302] postulierten aus IR-Untersuchungen an einer Reihe von Metallkomplexen mit Pyrazin und substituierten Pyrazinen eine empirische Regel: Komplexe, die nur endständiges Methylpyrazin enthalten, sollten eine IR-Bande mittlerer Intensität um 1250 cm^{-1} aufweisen. In 6o konnte diese Bande nicht gefunden werden, so daß die Allgemeingültigkeit der Nyholmschen Regel in Frage gestellt werden muß.

In den Isonitril-koordinierten Addukten 6f und 6k findet man die sehr intensive Isonitril-Bande gegenüber dem freien Liganden um etwa 10 - 20 cm^{-1} nach höherer Frequenz verschoben ($\tilde{\nu}_{CN}$ in pyNC: 2130 cm^{-1}, in phNC: 2133 cm^{-1} [292], 2125 cm^{-1} [303], d.h. die Metall-Ligand-Bindung hat im wesentlichen σ-Donor-Charakter. Eine starke π-Rückbindung in antibindende Liganden-Orbitale sollte sich in einer Schwächung der NC-Bindung und damit einem Absinken der Valenzfrequenz bemerkbar machen.

Der FIR-Bereich enthält u.a. die Metall-Ligand-Schwingungen und kann deshalb zur Klärung der Stereochemie von Metallkomplexen sehr nützlich sein.
Wegen des Fehlens von charakteristischen Gruppenfrequenzen ist eine Interpretation der Spektren hier allerdings wesentlich schwieriger.

FIR-Untersuchungen an TIM-Komplexen wurden bis jetzt noch nicht, solche an anderen Metallkomplexen mit N-Heterocyclen aber sehr zahlreich publiziert.

Metall-Ligand-Schwingungen in Pyrazin-, Pyridin- und Bipyridin-Komplexen werden zwischen 200 und 280 cm^{-1} erwartet[304-310].

Bei den Komplexen 6 und 18 findet man in diesem Bereich mehrere Banden geringer Intensität. Wegen des starken Einflußes der Umgebung am Metall auf die Frequenz der M-N-Schwingung verbietet sich eine Zuordnung von selbst. Die einzige gesicherte Bande ist die des Hexafluorophosphat-Ions bei 560 cm^{-1}.

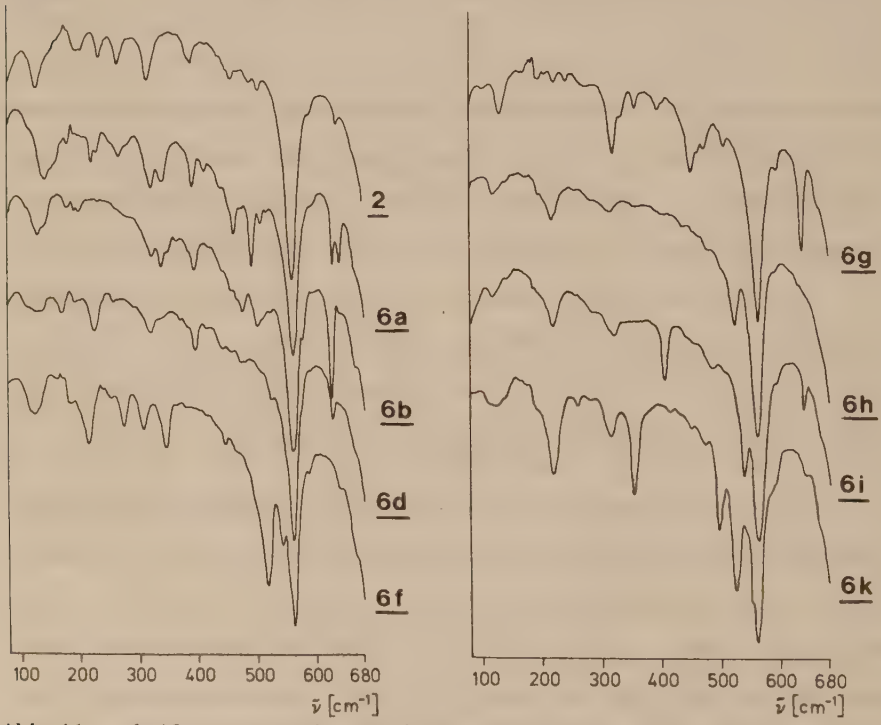
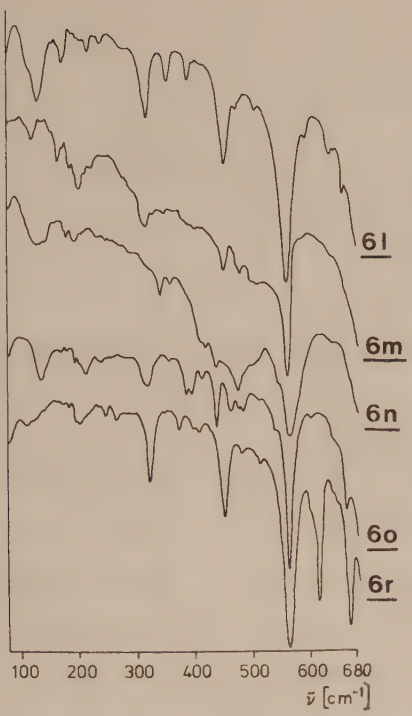


Abb 41 und 42: FIR-Spektren (Polyethylen) von 2 und 6.



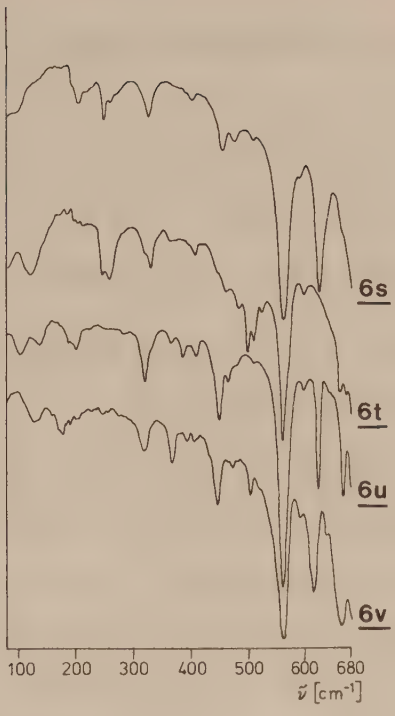


Abb. 43 und 44: FIR-Spektren (Polyethylen) von 6

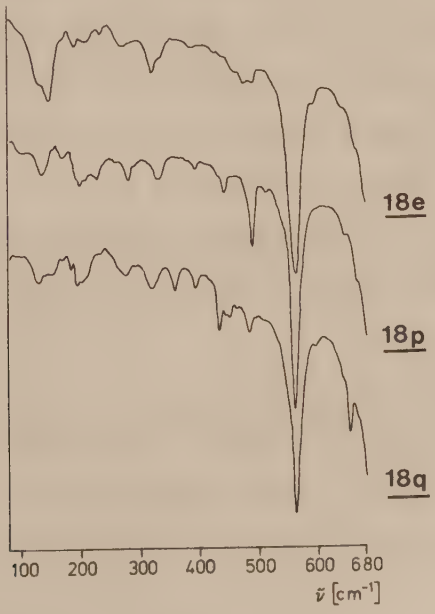


Abb. 45: FIR-Spektren (Polyethylen) von 18

3.4.5 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV-Spektren der FeTIM-Addukte werden von d-d-Elektronenübergängen und Charge-Transfer-Banden bestimmt[231,311]. Die Absorptionsmaxima sind deshalb von den bisaxial koordinierten Liganden sehr stark abhängig.

Die in Tab. 8 aufgelisteten Verbindungen kann man in drei Gruppen einteilen.

Die gelbgefärbten Isonitril-Komplexe 6f und 6k haben ihr Absorptionsmaximum sehr kurzwellig bei 460-465 nm.

Die meisten anderen Verbindungen absorbieren um 555 nm. Ihre Farbskala reicht von orangerot bis rotviolett. Eine Ausnahme bildet hier der Thiazol-Komplex, der als Feststoff blau erscheint.

Die dritte Gruppe umfaßt die blauen Addukte mit Pyridin, Aminopyridin, Bipyridin, Imidazol und substituierten Imidazolen, die am langwelligsten zwischen 640 und 650 nm absorbieren.

Der Pyrazin-, der Dimethylpyridin- und der Triazolkomplex nehmen eine Zwischenstellung zwischen der zweiten und der dritten Gruppe ein.

In Abb. 46 sind die UV/VIS-Spektren dreier typischer Verbindungen dargestellt.

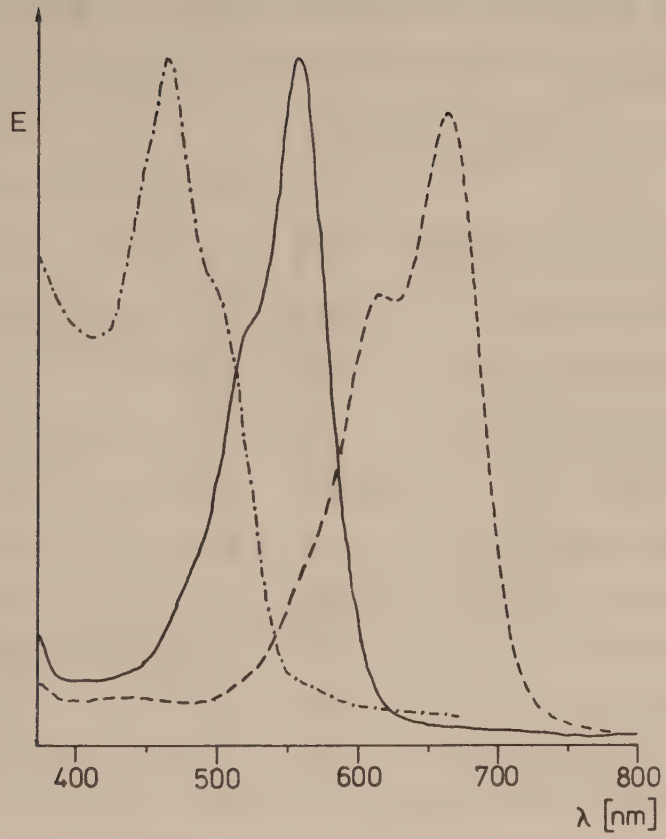


Abb. 46: UV/VIS-Spektren von $[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$ (6k), (-·-·-), $[FeTIM(phCN)_2](PF_6)_2$ (6h), (——) und $[FeTIM(N\text{-}meim)_2](PF_6)_2$ (6u), (- - - -), aufgenommen in Nitromethan.

Die starken Absorptionen können einem Metall-to-Ligand-Charge-Transfer (MTLCT) (Metalloxidationsbande) zugeschrieben werden[231,311], der für alle Eisen-α-Diimin-Komplexe typisch ist.

Tab. 8: UV/VIS-Daten der monomeren Komplexe 2, 6 und 18

Verbindung		λ_{max} [nm]	Lösungsmittel
$[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$	(2)	552,515 (sh)	Acetonitril
"	(2)	557,520 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$	(6a)	575,535 (sh) 470,410	Nitromethan
$[FeTIM(bpy)_2](PF_6)_2$	(6b)	642,597 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$	(6d)	558,540 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(4\text{-}pyNC)_2](PF_6)_2$	(6f)	465	Nitromethan
$[FeTIM(thz)_2](PF_6)_2$	(6g)	555,535 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(phCN)_2](PF_6)_2$	(6h)	557,520 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(2\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$	(6i)	555,540 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$	(6k)	470	Nitromethan
$[FeTIM(py)_2](PF_6)_2$	(6l)	558,590 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(me_2py)_2](PF_6)_2$	(6m)	590,560	Nitromethan
$[FeTIM(NH_2py)_2](PF_6)_2$	(6n)	645,615	Nitromethan
$[FeTIM(mepyz)_2](PF_6)_2$	(6o)	555,515 (sh) 367	Nitromethan
$[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$	(6r)	662,611 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(triH)_2](PF_6)_2$	(6s)	582	Nitromethan
$[FeTIM(tetH)_2](PF_6)_2$	(6t)	558	Nitromethan
$[FeTIM(N\text{-}meim)_2](PF_6)_2$	(6u)	665,615 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(4\text{-}meimH)_2](PF_6)_2$	(6v)	665,615 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$	(18e)	560,520 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)_2$	(18p)	560,520 (sh)	Nitromethan
$[FeTIM(meCN)(Clpyz)](PF_6)_2$	(18q)	555,520 (sh)	Nitromethan

Der MTLCT-Übergang erfolgt aus einem der entarteten d_{xz} oder d_{yz}-Orbitale mit π-Symmetrie am Eisen in ein leeres π^*-Orbital des TIM-Makrocyclus[263].

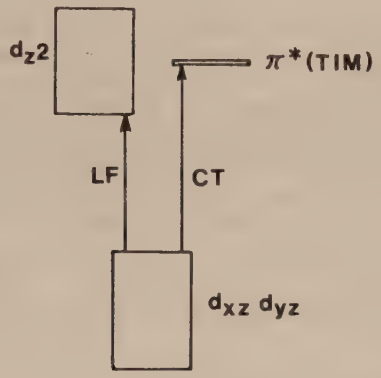


Abb. 47: Ein-Elektronen-Energie-Niveau-Diagramm für $[FeTIM]^{2+}$-Komplexe.

Stärkere π-Akzeptorliganden, wie z.B. Isonitrile in den bisaxialen Positionen erniedrigen die Energie der d_{xz} und d_{yz}-Orbitale, so daß der CT-Übergang zu höherer Energie verschoben wird.
Die Lage der Absorptionsmaxima ist deshalb (mit Einschränkungen) ein grobes Maß für die π-Akzeptorfähigkeit der axialen Liganden.

d-d-Elektronenübergänge erfolgen in das leere $d_{z}2$-Orbital, das in Richtung auf die bisaxialen Liganden ausgerichtet ist und dessen Lage deshalb von der σ-Donorfähigkeit der Liganden beeinflußt wird. Die Ligandenfeldübergänge haben wesentlich

geringere Intensitäten und erscheinen als Schultern neben den CT-Banden[321].

3.4.6 Kernresonanzspektroskopie

Komplexe des $[FeTIM]^{2+}$ mit bisaxialen Liganden sind diamagnetische low-spin-Verbindungen und können im Prinzip durch magnetische Kernresonanz untersucht werden. Einige wenige ^{1}H-NMR-Spektren wurden auch schon in der Literatur publiziert[228].

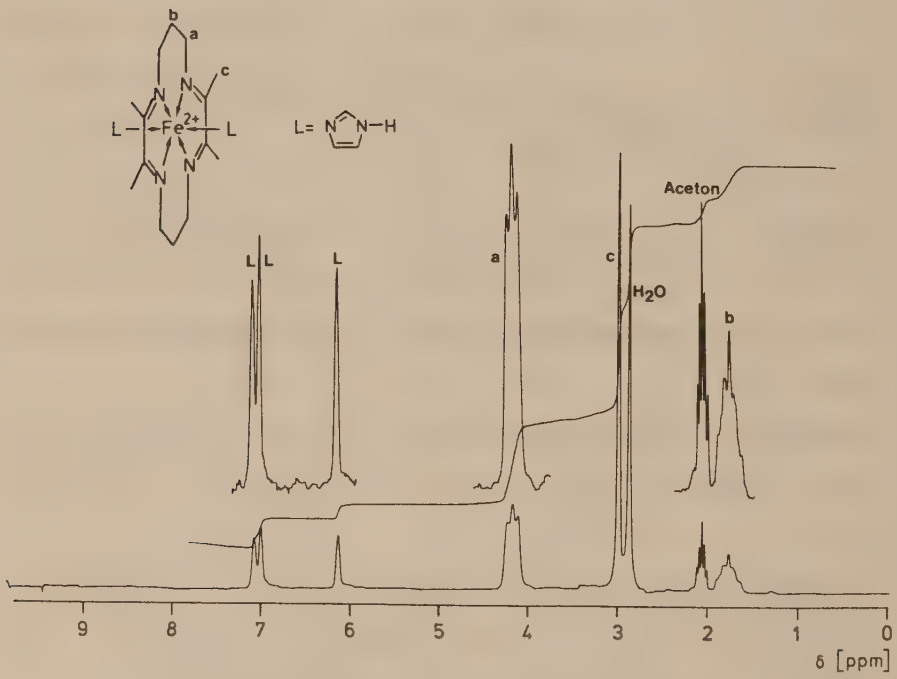


Abb. 48: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r), aufgenommen in Aceton-d_6.

In Abb. 48 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von $[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r) dargestellt. Es fällt auf, daß alle Resonanzen schlecht aufgelöst sind. Dies findet man bei allen $[FeTIM]^{2+}$- und $[CoTIM]^{3+}$-Komplexen[237].

Das breite Triplett bei 4,21 ppm (J = 5 Hz) wird den α-Protonen zugeschrieben, das Multiplett bei 1,87 ppm den β-Protonen. Die Methyl-Resonanz erscheint als Singulett bei 2,97 ppm.
In einigen anderen TIM-Komplexen findet man das Methyl-Signal leicht verbreitert. Diese Verbreiterung hat ihre Ursache in einer Homoallylkopplung mit den α-Protonen, wie durch Entkopplungsexperimente leicht gezeigt werden kann.

Die β-CH_2-Gruppe ist nicht starr fixiert, sondern schwingt von oberhalb der Ringebene nach unterhalb. Dadurch wird deren Signal zusätzlich verbreitert.

Wegen der schlechten Auflösung ist die Aussagekraft der ^{1}H-NMR-Spektroskopie bei der Strukturaufklärung von FeTIM-Komplexen relativ gering.
Charakteristische Verschiebungen von Ligandensignalen durch Ringstromeffekte, wie sie bei Phthalocyaninen beobachtet werden, fehlen ebenfalls.
Dazu kommt, daß nicht immer, wie beim Imidazol-Komplex, ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden kann, in dem die Verbindung genügend löslich ist, das mit den koordinierten Liganden nicht austauscht und in dem die Komplexe ausreichend oxidationsstabil sind.

Neben den Imidazolen konnten nur die sehr stabilen Isonitril-Komplexe in Aceton-d_6 vermessen werden.
Die meisten anderen Verbindungen zersetzen sich unter Oxidation zu Fe(III)-Spezies.
Als Lösungsmittel wurden außerdem Acetonitril-d_3 für 2 und Pyridin-d_5 für 61 verwendet. Hier tauschen die koordinierten Liganden aber sehr schnell mit den deuterierten Lösungsmitteln aus, so daß die Ligandensignale nicht mehr von koordinierten Molekülen stammen.

In Nitromethan-d_3, das mit den axialen Liganden nicht austauscht, wurden nur schlecht aufgelöste Spektren erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ^{1}H-NMR-Spektroskopie deshalb nur als zusätzliche Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie in unklaren Fällen verwendet. Vor allem bei gemischten Komplexen vom Typ 18 hat es sich bewährt, die Verbindung in Pyridin-d_5 aufzulösen (wobei die Liganden mit dem Pyridin austauschen) und aus der Integration das Verhältnis der axialen Liganden zueinander und zum TIM-Makrocyclus zu bestimmen.

^{13}C-NMR-Kernresonanzspektren von Metallkomplexen des TIM sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden.
Da die ^{13}C-NMR-Methode aber im allgemeinen wesentlich bessere Auflösung und schärfere Signale liefert, wurde die Anwendungsmöglichkeit bei TIM-Komplexen untersucht.
Abb. 49 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum von 2. Das Multiplett bei 2,2 ppm und das Singulett bei 118,4 ppm stammen vom Lösungsmittel. Die Zuordnung der anderen Signale konnte relativ einfach getroffen werden.

Das Signal des quartären, sp^2-hybridisierten Imin-Kohlenstoffatoms wäre zwischen 150 und 180 ppm zu erwarten[312]. Es konnte wegen zu geringer Intensität nicht gefunden werden.

Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie erforderte jedoch relativ lange Meßzeiten (ca. 10^5 Pulse) und größere Mengen an deuterierten Lösungsmitteln.
Aus den schon oben geschilderten Gründen wurde deshalb auf eine weitere Anwendung verzichtet.

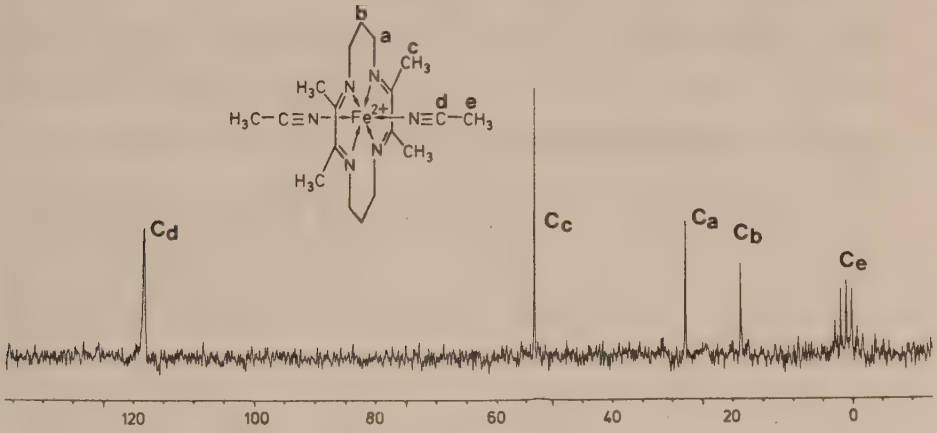


Abb. 49: ^{13}C-NMR-Spektrum von $[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ (2), aufgenommen in Acetonitril-d_3.

3.5 Synthese und Eigenschaften von Polymeren 7 mit neutralen Brückenliganden

3.5.1 Pyrazin (8a) als Brückenligand

3.5.1.1 Vorbemerkungen

Schon in den ersten Arbeiten über eindimensional polymerisierte makrocyclische Übergangsmetallkomplexe wurde gezeigt, daß bei Polymerisation über Pyrazin-Brücken elektrisch leitfähige Verbindungen erhalten werden können[313].
Die Leitfähigkeit ist sowohl vom Makrocyclus als auch vom Metall abhängig und erreicht ihre maximalen Werte von 10^{-5} $S \cdot cm^{-1}$ für $[PcFe(pyz)]_n$ und $[PcRu(pyz)]_n$[190,193].

Die Fähigkeit des Pyrazins, elektrische Wechselwirkungen zwischen Metallzentren zu vermitteln, wurde an dimeren Komplexen vom Typ des "Creutz-Taube-Ions"[314,315] ausführlich untersucht[316,317].

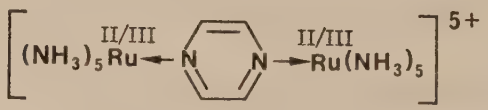


Abb. 50: Struktur des Creutz-Taube-Ions.

Die physikalische Beschreibung dieser Verbindung bleibt allerdings bis heute kontrovers[318]. Einer Reihe von Publikationen, die einen symmetrischen Grundzustand mit Ladungsdelokalisation postulieren[319,320], stehen Messergebnisse gegenüber, die auf zwei getrennte lokalisierte Grundzustände deuten[321,322].

Ein Kriterium für Metall-Metall-Wechselwirkung über einen Brückenliganden ist eine intensive Intervalenz-Transfer-Bande, die für Ruthenium-Amin-Komplexe im nahen Infrarot[315] und für ein Häm-Dimer bei 800 nm erscheint[323].

Angesichts der sehr geringen Basizität des Pyrazins in der zweiten Stufe (pK_A = -6[324]) ist die Tendenz zur Brückenbildung erstaunlich groß. H. TAUBE[325] konnte jedoch zeigen, daß bei Koordination an einem Übergangsmetall aufgrund der π-Rückbindung in das unterste unbesetzte Ligandenorbital die Basizität am gegenüberliegenden, freien Stickstoffatom um mehrere Größenordnungen ansteigt.

Eine Röntgenstrukturanalyse an polymerem Bis(dimethylglyoximato)(μ-pyrazin)kobalt(II) ergab, daß die Pyrazin-Moleküle alle in einer gemeinsamen Ebene liegen[198].

Der Metall-Stickstoff-Abstand in polymeren Pyrazin-Komplexen ist vom Metall und dessen Umgebung stark abhängig. Er variiert von 198,4 pm in $[Cu(NO_3)_2(pyz)]_n$[326] bis 224,2 pm in $[Co(dmgh)_2(pyz)]_n$[198].

3.5.1.2 Synthese des Polymeren 7a

Der einfachste Weg, ein Polymer $[FeTIM(\mu\text{-pyz})](PF_6)_2$ zu synthetisieren, wäre die direkte Umsetzung von 2 mit der äquimolaren Menge an Pyrazin. Diese Reaktion wurde mehrfach in den verschiedensten Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es entstand immer ein "gemischtes" Monomer $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a).

Der Bis-Acetonitril-Komlex 2 und der Bis-Pyrazin-Komplex 6 haben ihr UV-Absorptionsmaximum bei unterschiedlichen Wellenlängen. Im UV-Spektrum von 18a findet man im CT-Bereich nur ein Absorptionsmaximum bei 557 nm. Daraus folgt, daß es sich wirklich um ein "gemischtes" Monomer 18a und nicht um ein 1:1-Gemisch von 2 und 6a handelt.

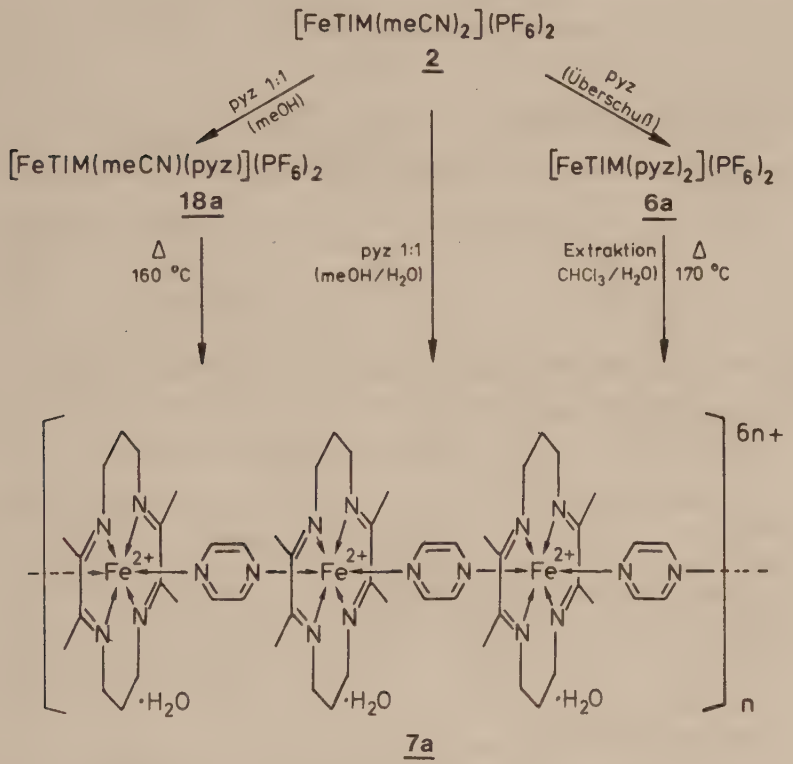
Weitere Versuche ergaben, daß sich bei Gegenwart von Wasser im Reaktionsmedium nicht 18a bildet, sondern eine polymere Verbindung $[FeTIM(\mu\text{-}pyz)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a). Der polymere Charakter konnte durch Infrarot-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden (siehe Kap. 3.5.1.3).

7a bildet sich außerdem bei der thermischen Zersetzung von $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a) ab etwa 170°C und von 18a ab etwa 160°C. Das Wasser wird vermutlich aus der umgebenden Gasatmosphäre aufgenommen.

Die Abbildungen 51 und 52 zeigen das Ergebnis einer thermoanalytischen Untersuchung an 6a und 18a. Der gefundene Massenverlust entspricht der Differenz $m(pyz)\text{-}m(H_2O)$ bzw. $m(meCN)\text{-}m(H_2O)$.

Extrahiert man 6a im Soxhlet-Extraktor mit getrockneten organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, in denen 6a unlöslich ist, bleibt die Verbindung selbst nach Tagen unverändert. Setzt man dem Lösungsmittel aber etwas Wasser zu, bildet sich relativ schnell unter Pyrazinabspaltung das Polymer 7a.

Es ist nicht bekannt, welche Rolle das Wasser in der Verbindung spielt. Möglicherweise stabilisiert es eine bestimmte Kristallstruktur, indem es vorhandene Lücken im Gitter ausfüllt.



Schema 3: Synthese von $[FeTIM(\mu\text{-}pyz)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a).

Alle Versuche, 7a wasserfrei zu erhalten, blieben erfolglos, da sich ein Polymer nur in Gegenwart von Wasser bildete.
Es war auch nicht möglich, 7a thermisch zu entwässern. Bis zum Zersetzungspunkt der Verbindung bei etwa 210°C zeigt die TG-Kurve keinen Massenverlust.

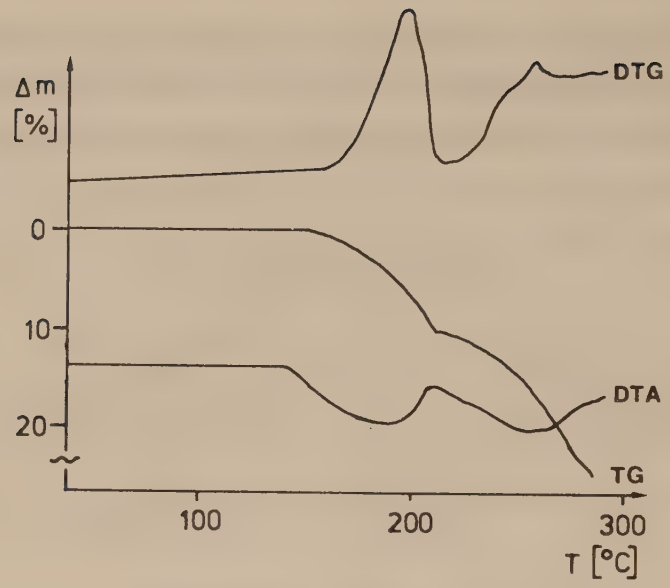


Abb 51: TG- und DTA-Kurve der thermischen Zersetzung von $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a).

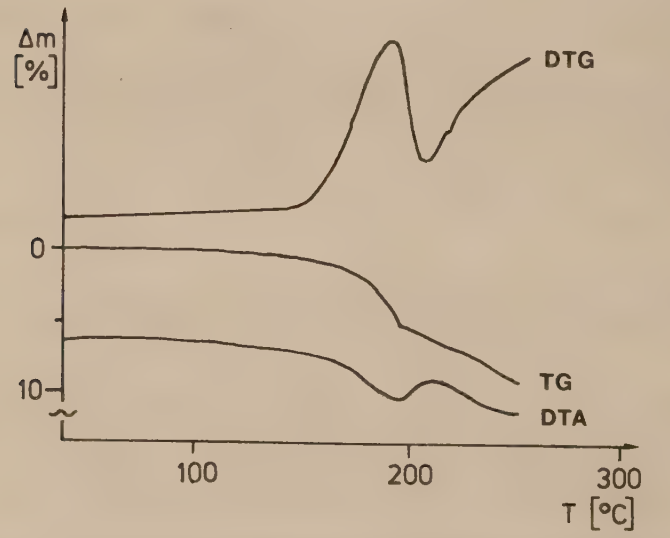


Abb 52: TG- und DTA-Kurve der thermischen Zersetzung von $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a).

Ebensowenig ließ sich das Wasser azeotrop mit Chloroform oder Toluol als Schlepper entfernen. Mit 2,2-Dimethoxypropan, das als wasserabspaltendes Agens verwendet werden kann, war selbst nach einer Woche keine Reaktion nachweisbar.

3.5.1.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Aus den zahlreich publizierten IR-Untersuchungen an Metallkomplexen mit einseitig koordiniertem und brückenbildendem Pyrazin lassen sich einige Grundregeln ableiten (vergl. Lit[327]):

Infrarot-Spektren von Pyrazin-überbrückten Polymeren sind wesentlich bandenärmer als solche von Komplexen mit endständigem Pyrazin. Wegen der hohen lokalen D_{2h}-Symmetrie im Polymer sind zahlreiche Molekülschwingungen nicht infrarotaktiv. Bei Erniedrigung der Symmetrie auf C_{2v} im endständigen Pyrazin treten die zentrosymmetrische Ringschwingung (ν_{8a}; vergl. Lit[328]) um 1590 cm^{-1} und eine Ringdeformationsschwingung (ν_{6b}) bei 700 cm^{-1} neu auf (vergl. Tab. 9), die bei D_{2h}-Symmetrie IR-inaktiv sind.

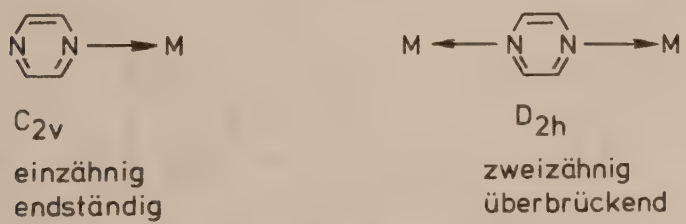


Abb. 53: Symmetrieverhältnisse in einzähnig und zweizähnig koordiniertem Pyrazin.

In guter Übereinstimmung mit dieser Regel findet man in den IR-Spektren von 6a und 18a eine sehr intensive "Monomer-Bande" bei etwa 1590 cm^{-1} und eine sehr scharfe, mittelstarke Absorption bei 700 cm^{-1}, die im Spektrum von 7a total fehlen. Das Polymer 7a hat bei 1605 cm^{-1} eine schwache Bande, die aber vermutlich einen anderen Ursprung hat. Ein einzähnig koordiniertes Pyrazin-Molekül am Ende der Polymerkette sollte wie in 6a oder 18a bei etwa 1595 cm^{-1} absorbieren.

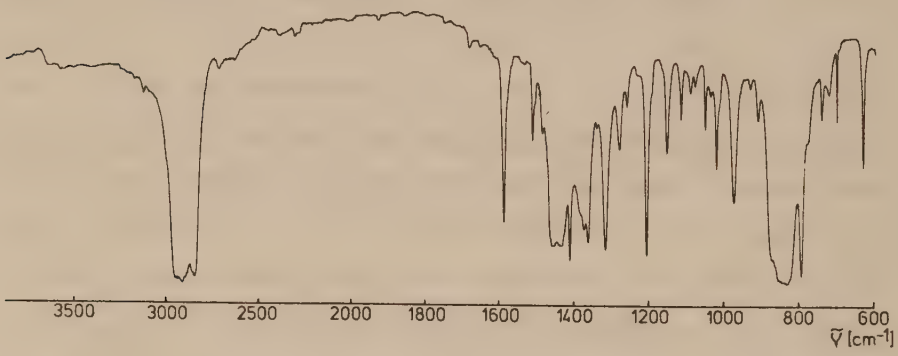


Abb. 54: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a).

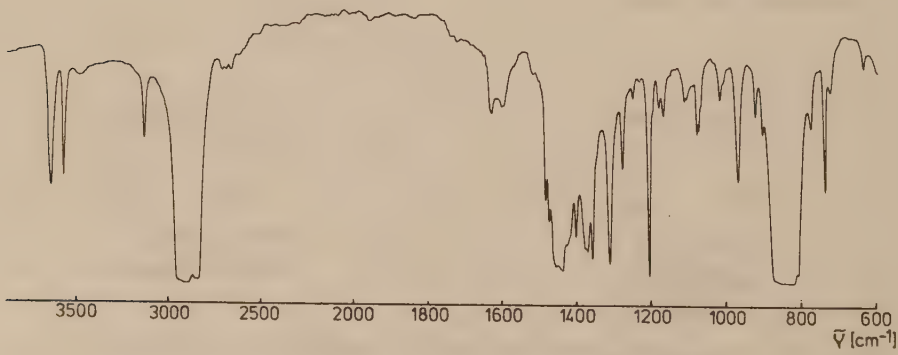


Abb. 55: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-}pyz)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a)

Weitere Banden, die nur in einzähnig koordiniertem pyz aktiv sind, findet man bei 1510, 1157 und 1055 cm^{-1}.
Im Polymer treten einige neuen Banden bei 1182, 1170, 1081 und 1057 cm^{-1} auf, die in den Monomeren fehlen.

Diese Infrarot-Daten belegen eindeutig, daß es sich bei 7a um eine polymere Verbindung mit symmetrischen Pyrazin-Brücken handelt.

Tab. 9: IR-Valenzfrequenzen [cm^{-1}] von Pyrazin in 6a, 7a und 18a

6a einzähnig koordiniertes	18a Pyrazin	7a Pyrazin-Brücke
3140 vw	3140 vw	3140 m
1592 s	1590 s	--
1510 m	1510 m	--
1415 s	1413 s	1408 m
--	--	1182 w
--	--	1170 w
1157 m	1155 m	--
1114 m	1117 m	1112 w
--	--	1081 m
--	--	1075 m
1055 s	1052 m	--
799 s	796 s	810 sh
--	740 w	740 m
700 m	701 m	--
635 s	641 s	645 w

Durch die beidseitige Koordination erfährt die C-H-Valenzschwingung des Pyrazin-Rings bei 3140 cm^{-1} eine signifikante Erhöhung der Intensität (vergl. Abb. 55).
Die Lage der γ-C-H-Schwingung (ν_{11}) um 800 cm^{-1} gilt als Maß für die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung[329]. Sie verschiebt sich von 799 cm^{-1} in 6a und 18a nach 810 cm^{-1} in 7a. Ähnliche Verschiebungen wurden auch bei den entsprechenden Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Verbindungen gefunden[190,193]. In polymeren Dimethylglyoximatokomplexen ist diese Verschiebung besonders groß. So findet man die γ-C-H-Bande in $[Fe(dmgH)_2(pyz)]_n$ bei 850 cm^{-1} [198].

Die Bestimmung der Infrarot-Intensität von Endgruppen in einem Polymer erlaubt grundsätzlich die Abschätzung des Polymerisationsgrades. Alle in einzähnig koordiniertem Pyrazin IR-aktiven Banden bei 1595, 1510, 1157 und 1055 cm^{-1} können jedoch im Spektrum von 7a nicht gefunden werden.
In $[PcFe(pyz)]_n$ konnte aus der Intensität einer schwachen Bande bei 1582 cm^{-1} ein Polymerisationsgrad über 20 abgeschätzt werden[190]. In 7a sollte wegen des totalen Fehlens einer solchen Bande der Polymerisationsgrad wesentlich höher liegen.

Die OH-Valenzschwingungen des Wassers erscheinen überraschend scharf als Dublett bei 3650 und 3580 cm^{-1} (im gasförmigen Wassermolekül bei 3445 und 3219 cm^{-1}). Daraus folgt, daß das Wassermolekül "frei" im Kristall liegt und keine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Die HOH-Deformationsschwingung findet man bei 1635 cm^{-1} (1627 cm^{-1} im freien Wassermolekül).

Das Infrarot-Spektrum von 18a entspricht wie zu erwarten dem von 6a und zeigt zusätzlich noch die dem Acetonitril zuzuordnenden Banden bei 2320 und 1041 cm^{-1}.

Die FIR-Spektren von 18a und 7a sind in Abb. 56 dargestellt. Während das Spektrum von 18a mit dem von 6a einige Banden gemeinsam hat, unterscheidet sich das von 7a grundsätzlich. Eine Interpretation ist aus den schon geschilderten Gründen nicht möglich.

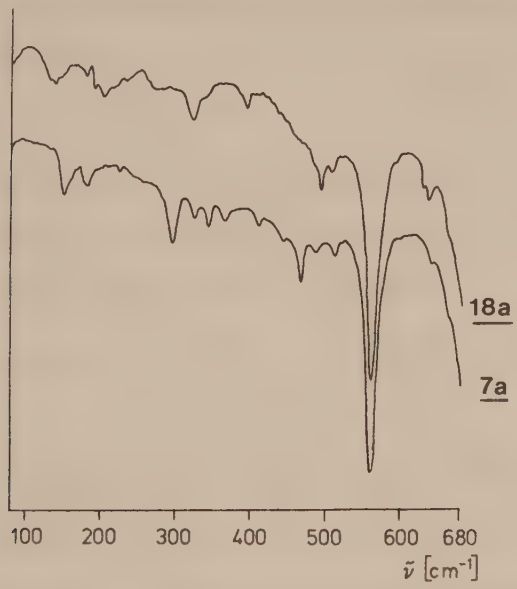


Abb. 56: FIR-Spektren (Polyethylen) von $[FeTIM(\mu\text{-}pyz)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a) und $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a).

Wegen der Schwerlöslichkeit von 7a mußte das UV/VIS-Spektrum als Bariumsulfat-Verreibung in Reflexion gemessen werden. Solche Spektren sind naturgemäß wesentlich schlechter auf-

gelöst als solche, die in Lösung aufgenommen wurden.

Im Spektrum von 7a findet man eine sehr breite Bande mit Maximum bei etwa 620 nm, d.h. 7a absorbiert langwelliger als das Monomer 6a. Zieht man die Argumentation von Kap. 3.4.5 heran, bedeutet dies, daß Pyrazin in 7a ein schlechterer π-Akzeptor ist als in 6a oder in 18a. Dies erscheint logisch, wenn man berücksichtigt, daß im Polymer zwei Metallatome an einem Pyrazin koordiniert sind, die beide Elektronendichte in dasselbe antibindende π^*-Orbital übertragen.

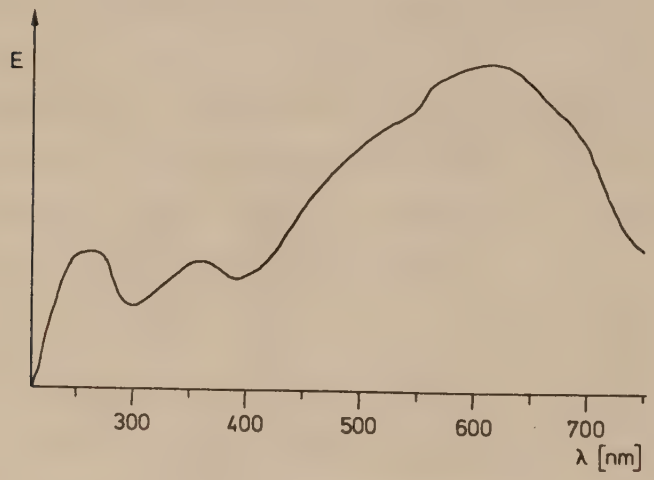


Abb. 57: UV/VIS-Spektrum ($BaSO_4$) von
$[FeTIM(\mu\text{-pyz})(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7a).

3.5.2 4,4'-Bipyridin (8b) als Brückenligand

3.5.2.1 Vorbemerkungen

4,4'-Bipyridin (bpy) besitzt ebenso wie das Pyrazin die Fähigkeit, Brücken zwischen Metallzentren auszubilden. Polymere mit Metall-Halogen-Komplexen, Metallacetylacetonaten und Phthalocyaninatometallkomplexen wurden IR-, FIR-spektroskopisch und strukturell untersucht[306,327,330].

Der erste polymere makrocyclische Metallkomplex mit bpy als Brückenligand war ein schon 1960 als Katalysator zur Oxidation von Cytochrom C vorgeschlagener und synthetisierter Hämin-Komplex[331].

Die Charakterisierung dieser Verbindung war allerdings ziemlich mangelhaft. So wurde der polymere Charakter im wesentlichen mit der Schwerlöslichkeit begründet.

Nach Untersuchungen von TAUBE und Mitarbeitern[316,332,333] ist die Kopplung zwischen Metallionen über eine bpy-Brücke schwächer als in vergleichbaren Pyrazin-Komplexen. In Übereinstimmung damit liegt die Leitfähigkeit von $[PcM(bpy)]_n$ (M = Fe, Ru) etwa drei Größenordnungen unter der von entsprechenden Pyrazin-Polymeren[190,193].

3.5.2.2 Synthese des Polymeren 7b

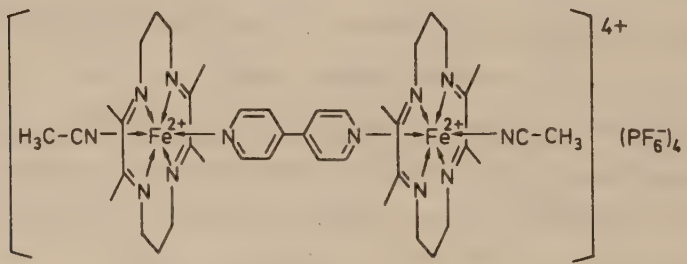
Zur Synthese von $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b) könnten grundsätzlich die gleichen Methoden angewandt werden wie bei der Synthese von 7a, d.h. entweder Umsetzung von 2 mit einem

Äquivalent bpy oder Abspaltung eines bpy-Moleküls aus 6b.

Bei der Reaktion von 2 mit der äquimolaren Menge von bpy in Methanol entstand ein Produkt, dessen IR-Analyse eindeutig ergab, daß es keine endständigen, einfach koordinierten bpy-Moleküle enthält, sondern ausschließlich überbrückende (vergl. Kap. 3.5.2.3).

Die elementare Zusammensetzung entsprach jedoch in keinem Fall der Stöchiometrie $[FeTIM(bpy)]_n(PF_6)_{2n}$. Der Kohlenstoffgehalt war reproduzierbar etwa 3 % zu niedrig. Außerdem zeigte das Infrarot-Spektrum noch eine schwache Nitril-Bande bei 2300 cm^{-1}.

Durch ^1H-NMR-Spektroskopie wurde ein Verhältnis TIM:bpy:meCN von 1:0,5:1 gefunden. Dies entspricht einem durch bpy überbrückten Dimer $[(meCN)FeTIM(\mu\text{-bpy})FeTIM(meCN)](PF_6)_4$ (19).



19

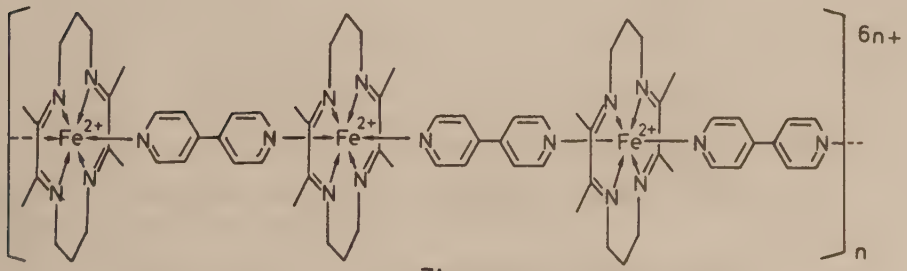
Abb. 58: Struktur von $[(meCN)FeTIM(\mu\text{-bpy})FeTIM(meCN)](PF_6)_4$ (19)

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man die bei der Synthese der Monomeren 6 gewonnenen Ergebnisse berücksichtigt. Mit 4-pyCN, me_2pyz und Clpyz war die Bildung von Komplexen mit

zwei verschiedenen bisaxialen Liganden L am Eisen auch bei einem Überschuß von L gegenüber der Bildung von einheitlichen Komplexen stark bevorzugt.
Auch bei den Syntheseversuchen zum Pyrazin-Polymer 7a war ein gemischter Komplex 18a mit Acetonitril isoliert worden.

Dieses Verhalten scheint für $[FeTIM]^{2+}$-Komplexe typisch zu sein. Eine Erklärung durch "Trans-Effekt" ist allerdings nicht ganz einfach, da z.B. pyz und mepyz, die in ihrer σ-Donor- und π-Akzeptorfähigkeit zwischen Clpyz und me_2pyz liegen, spontan die einheitlichen Monomeren 6 bilden.

Bei der Extraktion von $[FeTIM(bpy)_2](PF_6)_2$ (6b) mit Chloroform im Soxhlet-Extraktor wurde eine langsame Veränderung der Verbindung festgestellt. Im Infrarot-Spektrum nahm die Bande bei 1593 cm^{-1} kontinuierlich an Intensität ab und war nach etwa 2 Tagen vollständig verschwunden. Der resultierende, tiefblaue Feststoff wurde als das Polymer $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b) identifiziert, das allerdings noch zwischen 0,4 und 0,5 Mol Chloroform enthielt.



7b

3.5.2.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Die Symmetrie eines einzähnig koordinierten 4,4'-Bipyridin-Moleküls ist C_{2v}, die eines überbrückenden Moleküls D_{2h}. Dies gilt unter der Annahme, daß die beiden Pyridyleinheiten in einer Ebene liegen. Im freien bpy-Molekül ist dies die energiereichste Konformation. Für polymeres $[Co(dmgH)_2(bpy)]_n$ wurde die koplanare Lage der Pyridyleinheiten jedoch durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt[203], so daß für 19 und 7b analoge Verhältnisse angenommen werden können.

In den IR-Spektren von 19 und 7b fehlen einige Banden, die in 6b dem endständigen, einzähnig koordinierten bpy zugeordnet werden. Wegen der höheren Symmetrie sind die Banden bei 1593 (ν_{8a}), 1534 (ν_{8b}), 1514 (?), 1220 (ν_{9a}), 1068 ($\nu_{18a,b}$), 990 (ν_1) und 620 cm^{-1} (ν_{6a}) nicht mehr IR-aktiv (vergl. Lit.[327,334]).

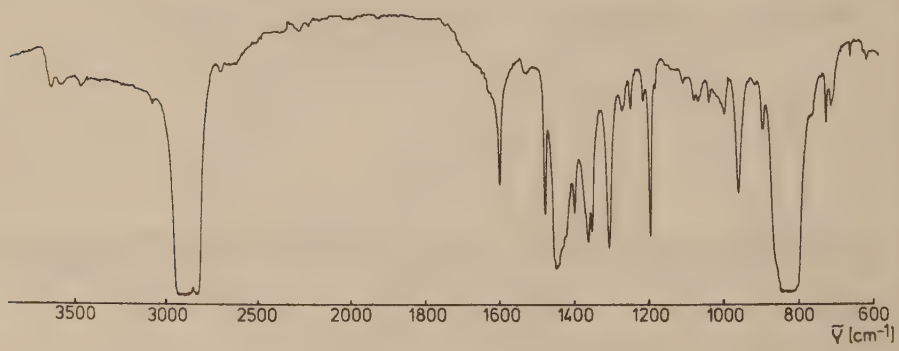


Abb. 59: IR-Spektrum (Nujol) von
[(meCN)FeTIM(μ-bpy)FeTIM(meCN)]$(PF_6)_4$ (19).

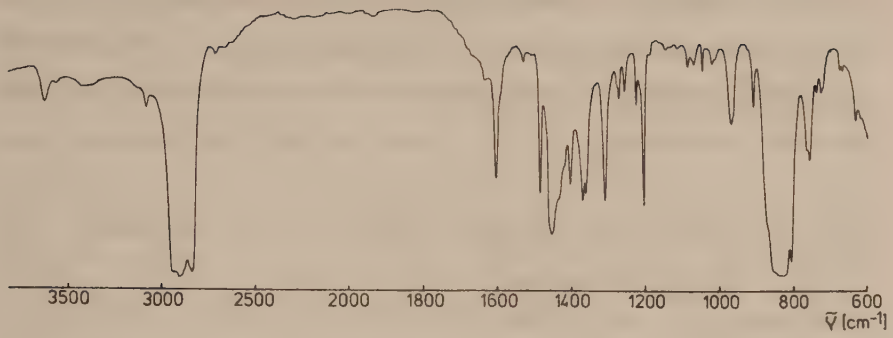


Abb. 60: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b).

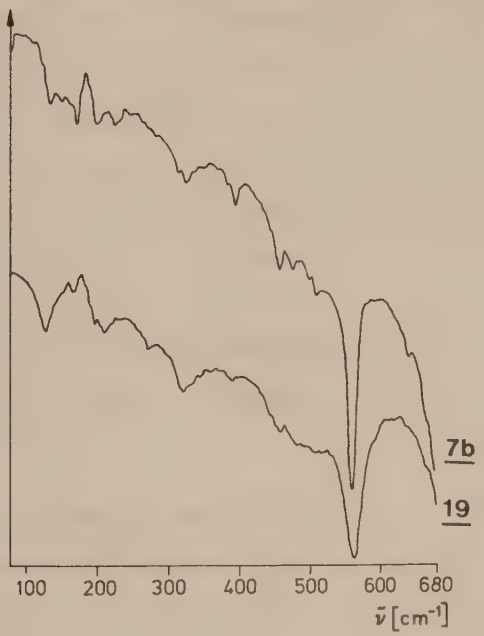


Abb. 61: FIR-Spektren (Polyethylen) von
$[(meCN)FeTIM(\mu\text{-bpy})FeTIM(meCN)](PF_6)_4$ (19)
und $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b).

Die γ-CH-Schwingung bei 807 cm^{-1} wird wie beim Pyrazin nach höherer Energie verschoben, so daß sie fast unter der intensiven P-F-Bande verschwindet und nur noch als Schulter bei etwa 812 cm^{-1} erscheint.

Tab. 10: IR-Valenzfrequenzen[a] [cm^{-1}] von 4,4'-Bipyridin in 6b, 7b und 19.

6b	19	7b
einzähnig koordiniertes 4,4'-Bipyridin	überbrückendes 4,4'-Bipyridin	
1615 m	1611 s	1609 s
1593 ss	--	--
1534 m	--	--
1514 w	--	--
1488 m	1490 m	1490 m
--	1425 m	1425 m
1410 s	1415 m	1415 m
1220 m	1225 w	1228 w
1068 m	1068 vw	1068 vw
990 w	--	--
908 vw	910 w	910 w
880 m	--	--
807 m	812 sh	812 sh
--	--	760 m
620 s	--	--

a) Nujol-Verreibung.

Da sich das Acetonitril in 19 nur durch eine schwache Bande bei 2300 cm^{-1} bemerkbar macht, sind die Infrarot-Spektren von 19 und 7b fast identisch. Im Polymer 7b tritt eine zusätzliche Bande nur noch bei 760 cm^{-1} auf.

Abb. 62 zeigt die UV/VIS-Spektren von 19 und 7b. Das Absorptionsmaximum des Dimeren 19 liegt bei 600 nm. Das Polymer 7b absorbiert wie das Monomer 6b bei 650 nm.
Eine bathochrome Verschiebung bei der Polymerisation, wie sie im Pyrazin-System auftritt, wird hier also nicht beobachtet.

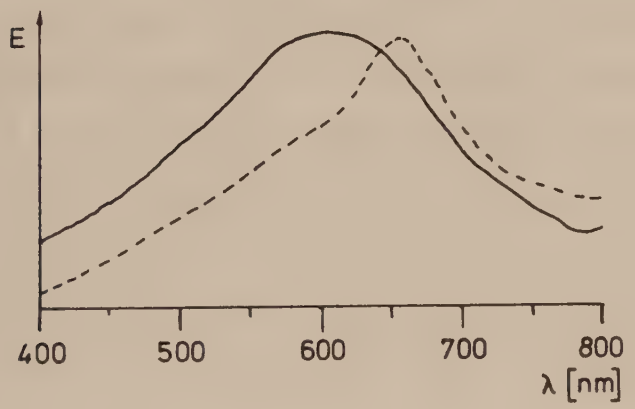


Abb. 62: UV/VIS-Spektren ($BaSO_4$) von
[(meCN)FeTIM(μ-bpy)FeTIM(meCN)]$(PF_6)_4$ (19) (———)
und $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b) (- - -).

3.5.3 1,4-Diisocyanobenzol (8c) als Brückenligand

3.5.3.1 Vorbemerkungen

Während verschiedene Metallkomplexe mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin schon längere Zeit beschrieben sind (vergleiche Literaturangaben in den vorangehenden Kapiteln), wurde 1,4-Diisocyanobenzol (8c) erst kürzlich erstmalig als Brückenligand zur Polymerisierung makrocyclischer Metallkomplexe verwendet[206,335].

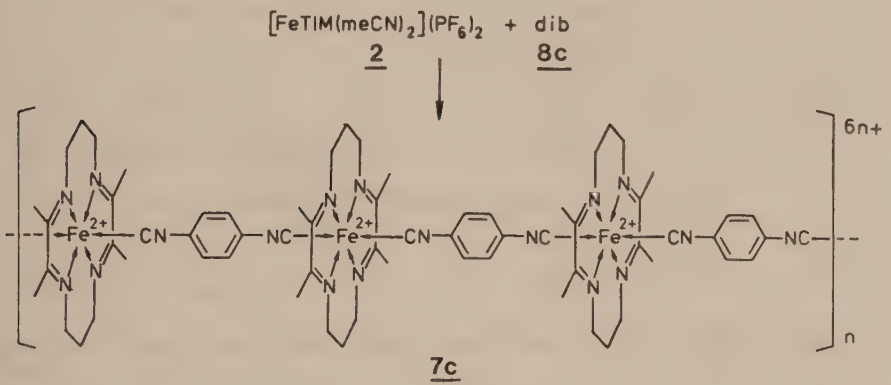
8c ist nach einer Patentvorschrift von UGI[336] relativ leicht zugänglich. Wie alle Isonitril-Liganden bildet es sehr stabile Metallkomplexe, die bezüglich ihrer thermische Stabilität mit den Pyrazin-Komplexen vergleichbar sind[190,193].

Trotz des gegenüber der Pyrazin-Brücke von ca. 700 auf ca. 1150 pm erweiterten Inter-Ring-Abstandes liegen die Leitfähigkeiten von $[PcM(dib)]_n$ (M = Fe, Ru) in derselben Größenordnung wie die der entsprechenden Pyrazin-Polymeren. Die Aktivierungsenergien sind sogar noch etwas niedriger.

3.5.3.2 Synthese des Polymeren 7c

Nachdem mit den einzähnigen Isonitril-Liganden Phenylisonitril und Benzylisonitril[233,234] sehr beständige FeTIM-Verbindungen erhalten wurden, sollten auch mit dem zweizähnigen Ligand 1,4-Diisocyanobenzol (dib) (8c) stabile, bisaxial koordinierte Komplexe darstellbar sein.

Die Synthese des Polymeren $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c) gestaltete sich wesentlich einfacher als bei den entsprechenden pyz- und bpy-Komplexen, da 2 bei der Umsetzung mit dib in Methanol auch bei einem Überschuß des Liganden spontan ein Polymer 7c in Form eines gelbgefärbten Feststoffes bildete.
Obwohl beim Verlauf der Reaktion sicherlich auch monomere $[FeTIM(dib)_2]^{2+}$-Spezies als Intermediate auftreten, wurden keine Hinweise erhalten, wie diese stabilisiert oder abgefangen werden können.



7c

3.5.3.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Im relativ bandenarmen Infrarot-Spektrum von 7c (vergl. Abb. 63) findet man (neben der P-F-Schwingung) als stärkste Bande die NC-Schwingung bei 2135 cm^{-1}. Das freie dib-Molekül absorbiert bei 2130 cm^{-1}. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigt, daß dib hier hauptsächlich als σ-Donor-Ligand

fungiert. Starkes π-Akzeptorverhalten sollte wegen zunehmender Population von antibindenden π-Orbitalen der Isocyanogruppe zu einer Schwächung der NC-Bindung und damit einer Erniedrigung der Valenzfrequenz führen[337].

Die π-Rückbindung in 7c ist wegen der formal doppelt positiven Ladung am Eisen-Atom und der damit verbundenen geringen Elektronendichte wesentlich geringer als in $[R_mPcFe(dib)]_n$-Komplexen, wo Valenzfrequenzerniedrigungen bis auf 2094 cm^{-1} gefunden wurden[190].

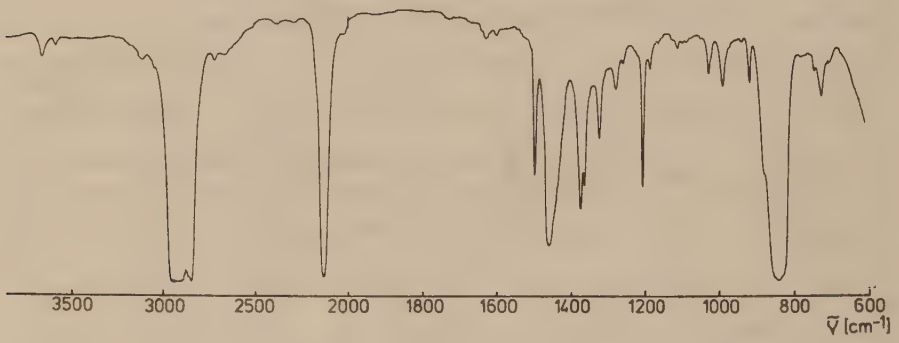


Abb. 63: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c).

Wegen der hohen D_2h-Symmetrie des dib-Liganden in 7c sind zahlreiche Schwingungen nicht infrarotaktiv.
Die einzige Bande, die (neben der NC-Valenzschwingung) zusätzlich zu den TIM-Absorptionen gefunden wird, liegt bei 1500 cm^{-1} und kann dem aromatischen Ring zugeordnet werden.
Die out-of-plane-C-H-Schwingung, die ebenfalls symmetrieerlaubt ist, verschwindet unter der intensiven P-F-Bande.

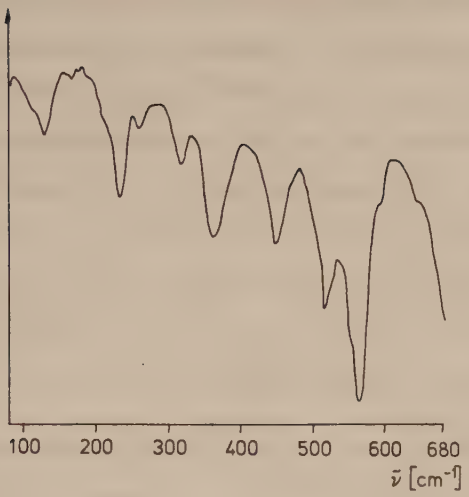


Abb. 64: FIR-Spektrum (Polyethylen) von $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c).

Im UV-Spektrum (Abb. 65) von 7c findet man das Haubtabsorptionsmaximum bei 480 nm. Dies liegt in dem Bereich, der auch für die monomeren Isonitril-Komplexe gefunden wurde (vergl. Tab. 8). Die Verschiebung der Bande um 10 nm gegenüber dem Phenylisonitril-Komplex 6k nach niedriger Energie könnte ihre Ursache darin haben, daß eine π-Rückbindung vom Metall in eine der Isocyanid-Gruppen auch die Elektronendichte im π^*-Orbital der gegenüberliegenden Isocyano-Gruppe erhöht. Dadurch sinkt die gesammte π-Akzeptorfähigkeit etwas ab. Auch in monomeren $PcRu(dib)_2$-Komplexen war aus Infrarot-Untersuchungen auf eine elektronische Wechselwirkung der beiden Isocyanogruppen untereinander geschlossen worden[193].

Da das UV/VIS-Spektrum wegen der Unlöslichkeit der Verbindung nicht in einem Lösungsmittel, sondern als $BaSO_4$-Verreibung aufgenommen wurde, konnten auch noch zwei weitere Maxima im kurzwelligen Bereich bei 365 und 265 nm detektiert werden, die auf π-π^*-Übergänge im Makrocyclus und Brückenliganden zurückgeführt werden.

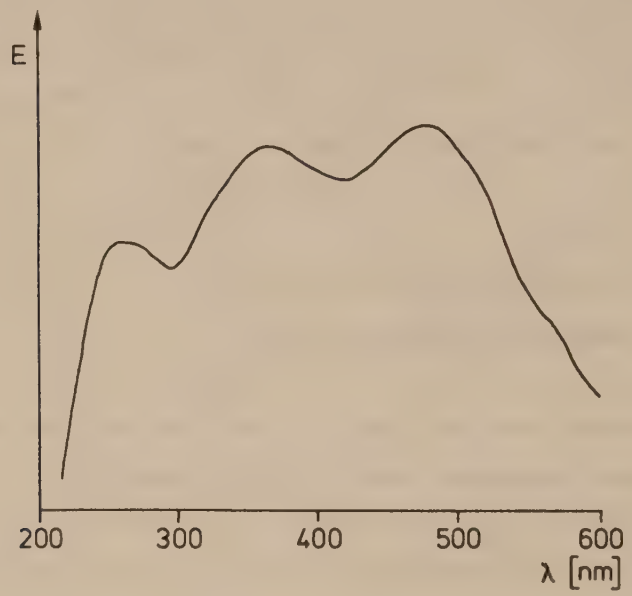


Abb. 65: UV/VIS-Spektrum ($BaSO_4$) von $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c).

3.5.4 3-Cyanopyridin (8d) und 4-Cyanopyridin (8e) als Brückenliganden

3.5.4.1 Vorbemerkungen

Untersuchungen von TAUBE und HAIM haben gezeigt, daß 3- und 4-Cyanopyridin als Brückenliganden zwischen Metallzentren fungieren können[338,339]. Sie gehören allerdings zu den Liganden, die nur eine schwache Kopplung vermitteln.

Alle bisher beschriebenen Brückenliganden sind lineare, symmetrische Verbindungen mit zwei identischen Koordinationsstellen. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die beiden Donor-Atome in 8d und 8e bezüglich ihrer Koordinationseigenschaften (σ-Donor- und π-Akzeptorfähigkeit) ganz erheblich.
In den Monomeren 6d und 6e sind die Liganden ausschließlich am Pyridin-Stickstoff koordiniert.

Aus dem unsymmetrischen Aufbau von 8d und 8e ergibt sich, daß in einem Polymer mehrere mögliche Sequenzen denkbar sind.
In Abb. 66 wird dies stellvertretend für alle unsymmetrischen Brückenliganden am Beispiel des 4-Cyanopyridins gezeigt.

Eine Möglichkeit ist die gleichförmige Ausrichtung aller Brückenliganden entsprechend Abb. 66 a. Hier sind an jedem Eisen-Ion eine Pyridin- und eine Cyano-Gruppe koordiniert.

Bei alternierender Anordnung der Brückenliganden entsprechend Abb. 66 b sind an jedem Metallion entweder zwei Pyridin- oder zwei Nitril-Gruppen koordiniert. Wegen der unterschiedlichen

Stellung in der spektrochemischen Reihe sollte sich dies in einer Aufspaltung von UV-Banden bemerkbar machen.

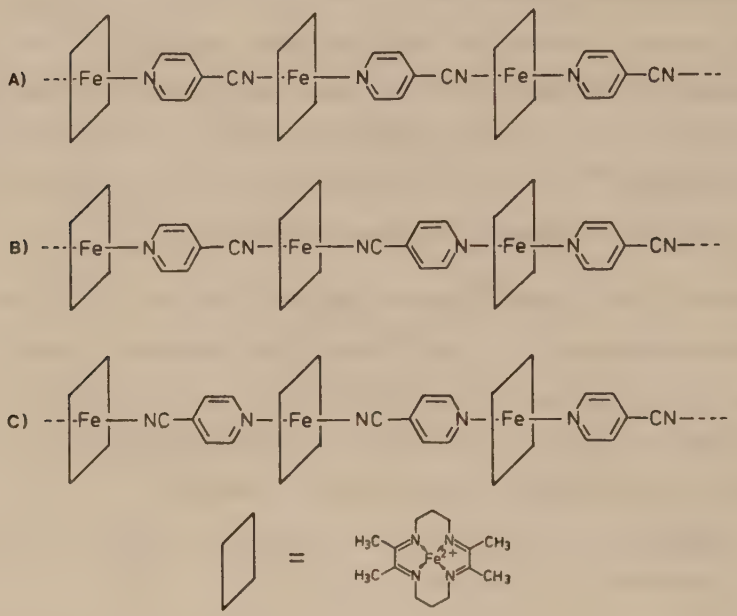


Abb. 66: Mögliche Sequenzen in einem Polymer mit unsymmetrischen Brückenliganden am Beispiel des 4-Cyanopyridins.

Eine Ordnung entsprechend Abb. 66 a/b kann sich nur einstellen, wenn am Eisen-Ion starke "Trans-Effekte" der Liganden wirksam sind, die eine der beiden Möglichkeiten energetisch bevorzugen.

Wenn diese Effekte zu schwach sind, wird man eine statistische Verteilung entsprechend Abb. 66 c vorfinden.

3.5.4.2 Synthese der Polymeren 7d und 7e

In einem Polymer mit 3- und 4-Cyanopyridin als Brückenliganden muß die relativ schwach koordinierende Nitril-Gruppe eine Koordinationsstelle am Eisen besetzen. Geht man von monomeren Ausgangsverbindungen aus, bedeutet dies, daß die Cyanogruppe im Verlauf der Polymerisation einen Liganden vollständig von seinem Platz verdrängen muß.

Bei Umsetzung von 2 mit einem Äquivalent des Brückenliganden ist nicht zu erwarten, daß sich ein Polymer bildet, da die Nitrilgruppe im Acetonitril vergleichbare Koordinationseigenschaften mit den Nitrilgruppen in den Cyanopyridinen hat.

Die Reaktion von 2 mit 3-pyCN bzw. 4-pyCN im Verhältnis 1:1 lieferte deshalb Produkte wechselnder Zusammensetzung, welche z.T. aus "gemischten Monomeren" 18 und zum Teil aus Oligomeren bestanden.

Die uneinheitliche Zusammensetzung macht sich in den Infrarot-Spektren durch zahlreiche, schlecht aufgelöste Banden und durch das Auftreten mehrerer Absorptionen im Nitril-Bereich bemerkbar.

Beim Versuch, das Monomer $[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6d) durch Umsetzung von 2 mit einem zehnfachen Überschuß von 3-pyCN in methanolischer Lösung zu synthetisieren, wurde ein Produkt erhalten, dessen IR-Spektrum sich stark von dem in der Schmelze hergestelltem 6d unterschied und dessen Elementaranalyse dem Polymer $[FeTIM(3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$ (7d) entsprach.

Das Infrarot-Spektrum zeigte allerdings neben der für eine koordinierte Nitril-Gruppe typischen Frequenz von 2265 cm^{-1}

noch eine Bande bei 2245 cm^{-1}, wie sie auch im Monomer 6d auftritt.

Daraus muß geschlossen werden, daß es sich nicht um ein reines Polymer handelt, sondern allenfalls um ein Oligomer, das noch zahlreiche endständige, nicht koordinierte Nitrilgruppen enthält.
Bei der Durchführung der Reaktion mit einem geringeren Überschuß des Brückenliganden änderten sich die Intensitätsverhältnisse der beiden CN-Banden kaum, bei noch kleinerem Überschuß (ca. 1:1,5) enthielt das Produkt noch Acetonitril.

Bei der Abschätzung des Verhältnisses von koordiniertem zu freiem Nitril aus der Intensität der beiden IR-Banden muß berücksichtigt werden, daß sich die Intensität bei Koordination um etwa die Hälfte reduziert.
Die Intensitätsverhältnisse der beiden Banden betragen etwa 1,5:1 (koordiniert:nicht koordiniert). Unter der Annahme, daß sich an beiden Enden des Oligomers freie CN-Gruppen befinden, würde dies einem Polymerisationsgrad von etwa 7 entsprechen. Zieht man zur Abschätzung des Polymerisationsgrades andere Banden von 3-pyCN heran, ergibt sich ein wesentlich größerer Wert, da viele Banden in 7d weniger als 10 % der Intensität von 6d haben.
Das Infrarot-Spektrum zeigte außerdem, daß die Verbindung noch Wasser enthielt. Die Menge war aber zu gering, um durch andere analytische Methoden quantitativ bestimmt zu werden.

Das p-Isomer 4-pyCN 8e bildete bei der Umsetzung mit 2 in Methanol grundsätzlich das Monomer $[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$

(18e). Es wurde deshalb versucht, das Polymer 7e durch Abspaltung von Acetonitril aus 18e zu erhalten.
Eine thermogravimetrische Untersuchung ergab ab etwa 160°C eine kontinuierliche Massenabnahme bis zur Zersetzung des Makrocyclus, ohne daß eine definierte Zwischenstufe auftrat.

Als weitere Alternative blieb noch die Abspaltung von meCN durch Extraktion mit einem Lösungsmittel.
Die Extraktion von 18e mit Chloroform, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorkohlenstoff führte zu keiner Veränderung der Verbindung. Erst nach Zugabe von etwa 5 % Wasser zum Extraktionsmittel Chloroform spaltete ein Acetonitril-Molekül unter Bildung von $[FeTIM(\mu\text{-}4\text{-}pyCN)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7e) ab.
Wie beim Pyrazin-Polymer 7a ist hier offenbar die Anwesenheit von Wasser für die Bildung der Polymerstruktur notwendig.

3.5.4.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Das Infrarot-Spektrum von $[FeTIM(\mu\text{-}3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$ (7d) unterscheidet sich sehr stark von dem des Monomeren 6d. Bis auf eine mittelstarke Absorption bei 690 cm^{-1} und die beiden CN-Banden sind alle dem 3-Cyanopyridin zuzuordnenden Banden nicht mehr zu finden.

Insbesondere die zentrosymmetrische Ringschwingung bei etwa 1580 cm^{-1}, die in allen Pyridinen gefunden wird, ist nur noch andeutungsweise zu erkennen.

Abgesehen von der Verminderung der Zahl der 3-pyCN-Moleküle im Polymer kann für diese starke Reduzierung der Intensitäten

keine Erklärung gegeben werden. Die Symmetrie eines 3-Cyanopyridin-Moleküls bei doppelter Koordination im Polymer 7d ist dieselbe wie bei einfacher Koordination im Monomer 6d, nämlich C_s, so daß dieselben Molekülschwingungen IR-aktiv sind. Die Koordination an der Nitril-Gruppe sollte auf die IR-Absorptionen im Pyridin-Ring nur einen geringen Einfluß haben.

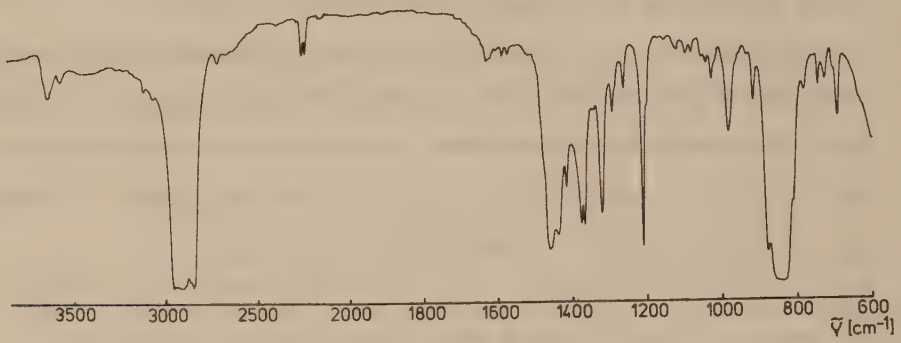


Abb. 67: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-}3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$ (7d).

Die Verschiebung der Nitril-Bande um 20 cm^{-1} nach höherer Energie liegt in derselben Größenordnung wie bei den Cyano-koordinierten Monomeren 6i und 6k (vergl. Tab. 7).

Das Infrarot-Spektrum von 7e ist ähnlich bandenarm wie das von 7d. Die intensive CN-Bande, die im Monomer 18e bei 2230 cm^{-1} auftritt, verschiebt sich durch die Koordination nach 2252 cm^{-1}. Als weitere Banden des Brückenliganden treten nur noch zwei schwache Absorptionen bei 1495 und 1238 cm^{-1} auf.

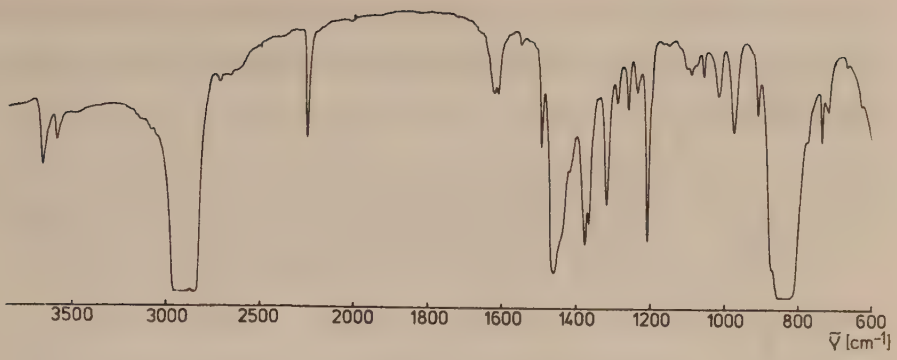


Abb. 68: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-}4\text{-}pyCN)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7e).

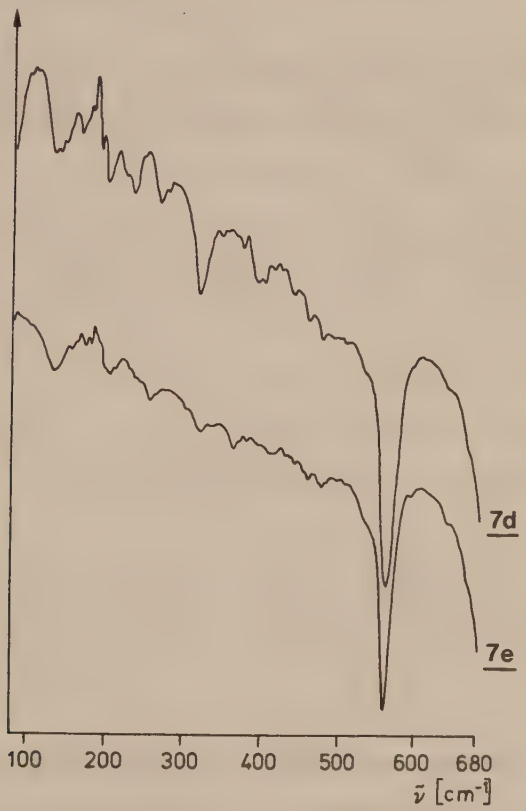


Abb. 69: FIR-Spektren (Polyethylen) von 7d und 7e.

Die beiden relativ scharfen Wasser-Banden bei 3670 und 3595 cm^{-1} zeigen, daß isolierte Wassermoleküle ohne H-Brücken vorliegen

Die FIR-Spektren von 7d und 7e (Abb. 69) sind wesentlich bandenärmer als die der Monomeren 6d und 18e. Aus den bekannten Gründen ist eine Interpretation nicht möglich.

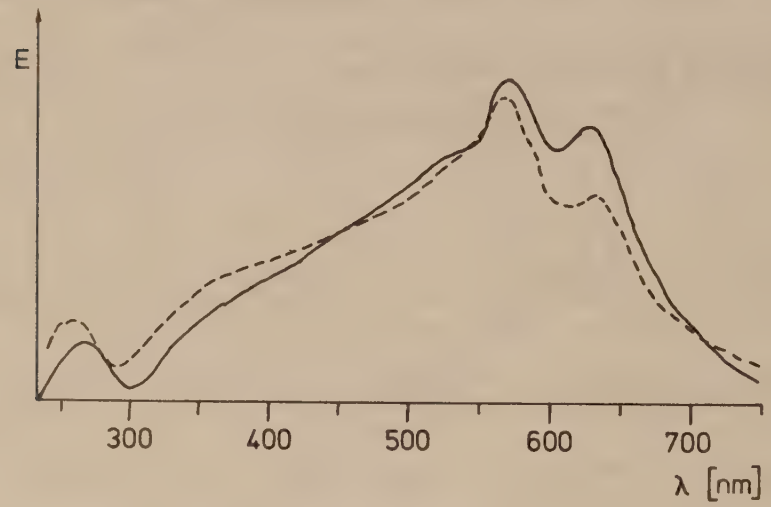


Abb. 70: UV/VIS-Spektren ($BaSO_4$) von
$[FeTIM(\mu\text{-}3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$ (7d) (- - - -) und
$[FeTIM(\mu\text{-}4\text{-}pyCN)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7e) (———)

Während die UV-Spektren von 6d und 18e nur jeweils ein Absorptionsmaximum bei 560 nm haben, findet man in den UV-Spektren der Polymeren 7d und 7e (Abb. 70) jeweils zwei Maxima etwa gleicher Intensität bei 570 und 630 nm.
Eine mögliche Ursache für diese Aufspaltung wäre die Ausbildung einer alternierenden Struktur entsprechend Abb. 66 b. Für

das 4-Cyanopyridin-Polymer ist das aber nicht sehr wahrscheinlich, da bei der Synthese des Monomeren die Struktur 18e mit einer Pyridin- und einer Nitril-Einheit am Eisen bevorzugt war. Durch Koordination am Nitril-Stickstoff kann allerdings die π-Akzeptorfähigkeit des Pyridin-Stickstoffs beeinflußt und die dadurch verursachten Trans-Effekte verändert werden.

3.5.5 4-Isocyanopyridin (8f) als Brückenligand

3.5.5.1 Vorbemerkungen

Von den in dieser Arbeit untersuchten Liganden bilden die, welche eine Isonitril-Gruppe enthalten, zweifellos die stabilsten Komplexe. Im 4-Isocyanopyridin ist die sehr gut koordinierende Isonitril-Gruppe mit der ebenfalls gut koordinierenden Pyridin-Funktion kombiniert, so daß Konkurrenzreaktionen mit Acetonitril, wie sie bei den Cyanopyridinen auftreten, nicht zu befürchten sind.

3.5.5.2 Synthese des Polymeren 7f

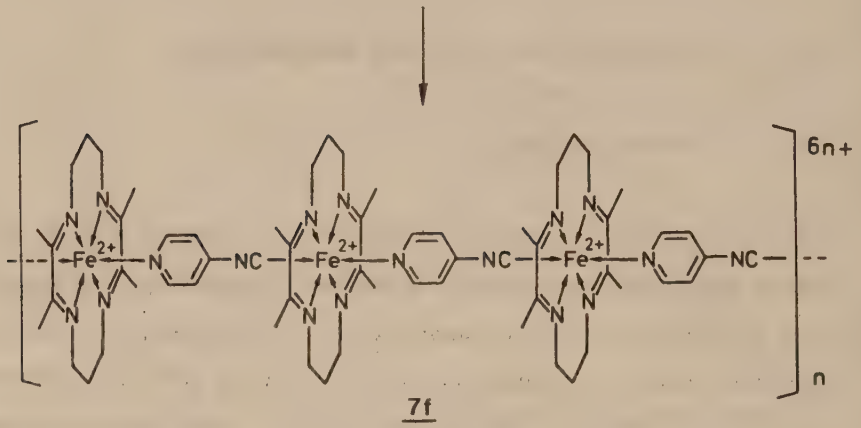
Bei der Umsetzung von 2 mit 4-Isocyanopyridin (8f) im Verhältnis 1:1 in methanolischer Lösung bildete sich langsam ein gelb-brauner Niederschlag, der nach ca. 18 Stunden abfiltriert wurde.

Die IR- und UV-Daten (siehe nächstes Kapitel) legen für das Produkt eine Formulierung als Polymer $[FeTIM(\mu\text{-pyNC})]_n(PF_6)_{2n}$

(7f) nahe. Die stark koordinierenden Pyridyl- und Isonitril-Gruppen verdrängen das Acetonitril in 2 relativ schnell, so daß sich wie mit dib als Brückenligand leicht ein Polymer bildet.

$[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ + pyNC

2 8f



7f

Die elementaranalytisch bestimmte Stöchiometrie ergab exakt ein Verhältnis FeTIM:pyNC von 1:1. Solvensmoleküle oder Wasser sind in der Verbindung nicht enthalten.

Die Verbindung zeigte auch nach Wochen an der Luft keine Anzeichen einer Veränderung, obwohl der freie Ligand pyNC bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt stabil ist.

3.5.5.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Wie bei den früher beschriebenen Polymeren ist auch das IR-Spektrum von 7f bandenärmer als das des Monomeren 6f.

Die dem Pyridin-Liganden zuzuordnenden Banden bei 1410, 1195, 990 und 870 cm^{-1} sind nahezu ganz verschwunden. Dafür erscheint eine neue, allerdings nicht sehr intensive Bande bei 1608 cm^{-1}, die in allen bisher untersuchten Verbindungen auftrat, wenn diese eine koordinierte Pyridin-Einheit enthielten.

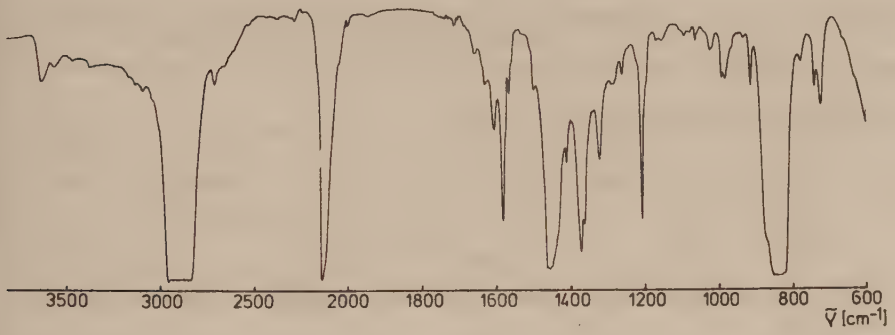


Abb. 71: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-pyNC})]_n(PF_6)_2$ (7f).

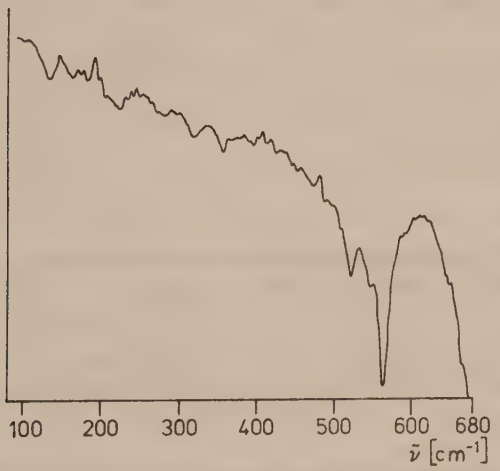


Abb. 72: FIR-Spektrum (Polyethylen) von $[FeTIM(\mu\text{-pyNC})]_n(PF_6)_2$ (7f).

Die NC-Valenzschwingung erscheint wie zu erwarten bei derselben Wellenzahl (2140 cm^{-1}) wie im Monomer 6f.

Diese Infrarot-Daten lassen sich mit einer polymeren Struktur mit Isocyanopyridin-Brücken interpretieren. Gestützt wird diese Formulierung auch durch das UV/VIS-Spektrum (Abb. 73). Neben einem Maximum bei 265 nm, das auch in freiem Isocyanopyridin auftritt, findet man eine sehr breite Bande mit Maximum bei 505 nm und einer Schulter bei 465 nm. Eine weitere Absorption erscheint bei 635 nm.

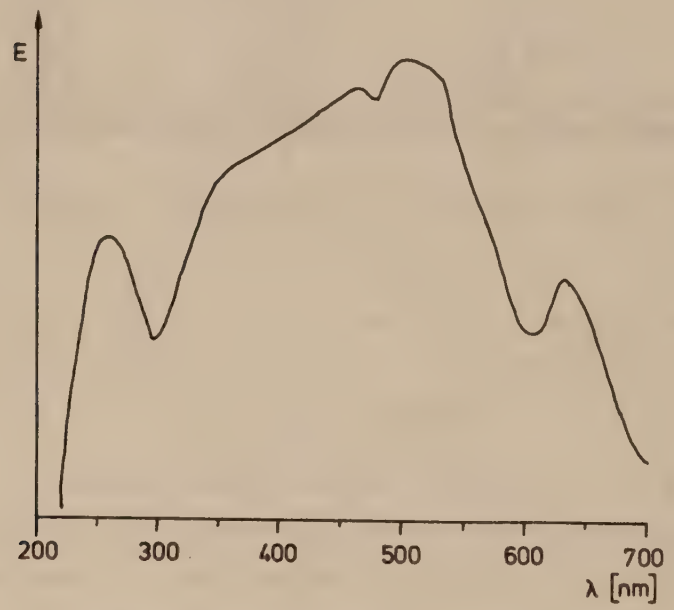


Abb. 73: UV/VIS-Spektrum ($BaSO_4$) von $[FeTIM(\mu\text{-}pyNC)]_n(PF_6)_{2n}$ (7f).

Nimmt man eine statistische Verteilung der Isocyanopyridineinheiten entsprechend Abb. 66 c an, läßt sich dieses Spektrum zwanglos interpretieren:

Die Bande bei 635 nm liegt in einem Bereich, in dem Komplexe mit zwei koordinierten Pyridin-Einheiten absorbieren und die Schulter bei 465 nm entspricht zwei koordinierten Isonitril-Gruppen. Die breite Bande dazwischen stammt von FeTIM-Einheiten, die eine Pyridin- und eine Isonitril-Gruppe koordiniert enthalten.

3.5.6 Thiazol (8g) als Brückenligand

Alle bisher im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe enthalten Liganden, die über Stickstoff- oder Kohlenstoffatome am Metall koordiniert sind.

Nachdem kürzlich monomere und polymere Phthalocyaninatoruthe-niumkomplexe mit den Schwefelliganden 1,4-Dithian und Thian-thren beschrieben wurden[193], erschien es sinnvoll, auch im FeTIM-System die Anwendbarkeit von S-Liganden zu untersuchen.

Die in den genannten Komplexen enthaltenen Liganden erschienen allerdings nicht geeignet, da 1,4-Dithian als gesättigte Verbindung das nach der Modellvorstellung notwendige π-Elektronensystem nicht enthält und Thianthren aus sterischen Gründen (Abschirmung durch die α-ständigen H-Atome) am kleinen Fe^{2+}-Ion vermutlich nicht koordinieren wird.
Deshalb wurde, auch wegen der Verwandschaft zum Pyrazin, das Thiazol (thz) als Ligand ausgewählt.

Der monomere Komplex 6g konnte auch problemlos erhalten werden. In 6g ist thz allerdings mit Sicherheit am Stickstoff-Atom koordiniert, dessen Basizität mit $pk_A = 2{,}52$[340] zwischen

der von Pyridin und Pyrazin liegt.

Umsetzungen von $[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ (2) mit Thiazol im Verhältnis 1:1,05 lieferte immer ein Gemisch von unumgesetztem 2 und 6g. Offenbar reicht die Komplexbildungsstabilität des S-koordinierten Liganden nicht aus, um Acetonitril zu verdrängen.

Mit Thiophen als Modellsubstanz, dessen Koordinationseigenschaften am Schwefel denen von thz entsprechen sollten, wurde dann untersucht, ob mit S-Donoren überhaupt Komplexe herstellbar sind.
Es zeigte sich, daß Thiophen unter keinen Bedingungen -weder im reinen Liganden noch in einem Lösungsmittel- eine Reaktion mit 2 eingeht.

Überträgt man dieses Ergebnis auf das Thiazol-System, bedeutet das, daß thz als Brückenligand im FeTIM-System nicht geeignet ist.

Mit Ruthenium als zentralem Metallatom würden sich allerdings sicher stabile Verbindungen erhalten lassen.

3.6 Synthese und Eigenschaften von Polymeren 9 mit Imidazolat, Triazolat und Tetrazolat als Brückenliganden

3.6.1 Vorbemerkungen

Ein neutrales Imidazol-Molekül kann relativ leicht deprotoniert werden (pk_A = 14,2-14,6[341,342]). Das entstehende, aro-

matische Anion besitzt zwei identische Koordinationsstellen und kann als Brückenligand dienen.
Bei den Stickstoff-Analogen 1,2,4-Triazol und Tetrazol steigt die Acidität weiter an und erreicht beim Tetrazol mit $pk_A = 4,89$[343] die von Essigsäure.

Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen zwei Metallatomen sollten mit zunehmender Stärke der Metall-Ligand-Bindung und mit abnehmender Länge des Brückenliganden größer werden.
Das Imidazolat-Ion stellt in dieser Hinsicht einen besseren Brückenliganden dar als etwa Pyrazin, da an dem positiv geladenen Eisen-Ion ein negativ geladener N-Ligand eine stärkere Bindung erwarten läßt als ein neutraler und weil der Inter-Ring-Abstand etwas kürzer ist.

Kinetische Messungen an zweikernigen Imidazolat-überbrückten Ru(II)-Co(III)- und Fe(II)-Co(III)-Komplexen bestätigen eine sehr effiziente Elektronen-Übertragung[344,345].

Verbindungen mit brückenbildenden Imidazolat-Ionen (im^-) sind wesentlich besser untersucht als solche mit Triazolat- (tri^-) und Tetrazolat-Ionen (tet^-).

In Modellverbindungen für das Atmungsenzym Cytochrom C Oxidase wurden starke magnetische Kopplungen zwischen Eisen(III) und Kupfer(II) über eine Imidazolat-Brücke gefunden[346,347].
Auch die magnetischen Kopplungen zwischen identischen Metallen sind bemerkenswert[348-350], obwohl die π-Akzeptorfähigkeit des Imidazolat-Ions wesentlich geringer ist als z.B. die von Pyrazin[351].

Neben den schon erwähnten Dimeren sind auch polymere, Imidazolat-überbrückte Übergangsmetall-Komplexe bekannt. Meist handelt es sich um Metallsalze[352-356].

Die einzigen beschriebenen polymeren makrocyclischen Metallkomplexe mit Imidazolat-Brücken sind $[TPPFe(\mu\text{-im})]_n$ und $[TPPMn(\mu\text{-im})]_n$[357-359].

URRY und EYRING[360,361] propagierten ein Modell für den Elektronentransport in den Cytochromen. Durch alternierende Bindung an zwei Eisen-Porphin-Einheiten sollte Elektronen-Transfer über Imidazolat-Brücken bewirkt werden. Wegen des symmetrischen Aufbaus wird die Aktivierungsenergie für den Elektronentransport minimiert (vergl. Abb. 74).

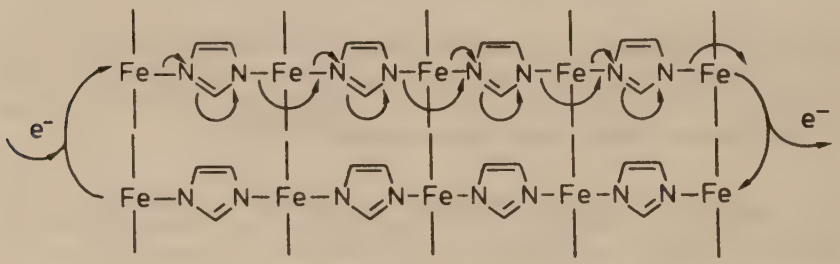


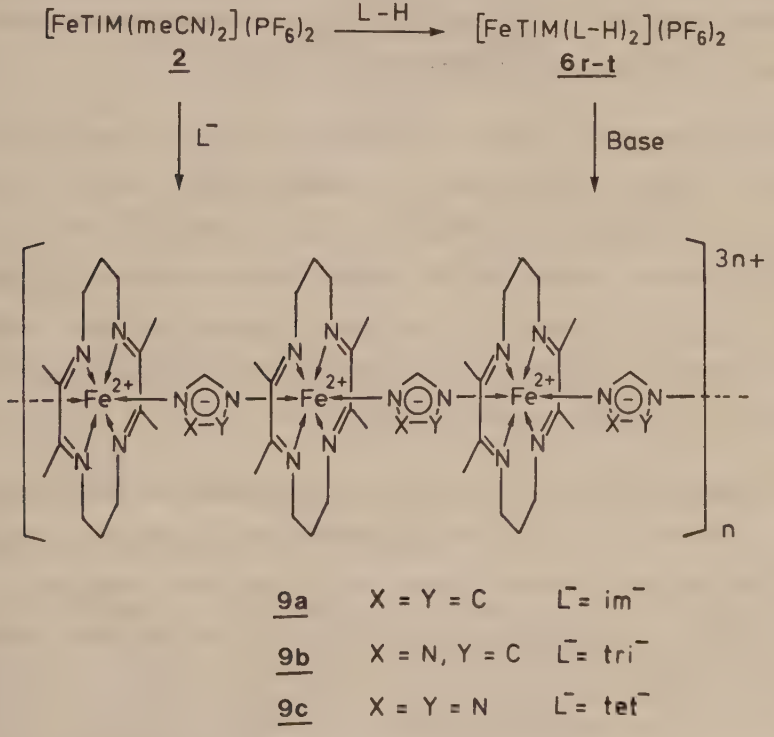
Abb. 74: Elektronentransport in Polymeren mit Imidazolat-Brücken (nach URRY und EYRING[360]).

Dieses Modell ist allerdings zu einfach, um die tatsächlichen Ladungstransportvorgänge beschreiben zu können.

3.6.2 Synthese der Polymeren 9a-c

Die Umsetzung von 2 mit der äquimolaren Menge oder einem Überschuß von Imidazolat-Ionen in Methanol ergab relativ schnell ein türkisfarbenes, total unlösliches Produkt, welches als das Polymer $[FeTIM(\mu\text{-im})]_n(PF_6)_n$ (9a) identifiziert wurde.

9a entsteht ebenfalls bei der Reaktion von $[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r) mit einer Base (Natriummethylat oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin).



Schema 4: Synthese der Polymeren $[FeTIM(\mu\text{-L})]_n(PF_6)_n$ (9a-c).

Die Tendenz zur Polymerisierung ist relativ hoch. In methanolischer Lösung wurden keine Hinweise auf die Bildung von monomeren Spezies $FeTIM(im)_2$ gefunden. Nur bei der Umsetzung von 2 mit einem Überschuß von Imidazolat in THF bildete sich kurzfristig eine intensiv blau gefärbte Lösung, die vermutlich einen solchen metastabilen Komplex enthielt. Beim Konzentrieren der Lösung trat spontan Polymerisation zu 9a ein.

Die Polymeren 9b,c mit Triazolat und Tetrazolat als Brückenliganden konnten auf dem prinzipiell gleichen Weg (siehe Schema 4) erhalten werden. Ein großer Überschuß der Anionen bewirkte hier aber eine Verzögerung der Polymerisation unter Bildung von löslichen Monomeren und Oligomeren.

Die Reinigung der Polymeren erfolgte durch Extraktion mit Methanol, oder effizienter mit Acetonitril, um lösliche Monomere, Oligomere und Komplexe mit protoniertem Brückenliganden zu entfernen. Als einziger lagerte der Tetrazolat-Komplex 9c1 allerdings beim Waschen mit Acetonitril ein halbes Mol desselben als Kristallsolvens unter Bildung von $[FeTIM(\mu\text{-tet})(meCN)_{0,5}]_n(PF_6)_n$ (9c2) ein.

Die Polymeren fielen als amorphe bis mikrokristalline Pulver an. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. Deshalb kann auch über die Struktur der Polymerkette nichts ausgesagt werden. Da die Brückenliganden gewinkelt sind, kann auch die Polymerkette nicht vollständig linear sein. Am wahrscheinlichsten ist eine zick-zack-förmige Anordnung, wie sie für $[TPPMn(\mu\text{-im})]_n$ durch Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde[357] (vergl. Abb. 75).

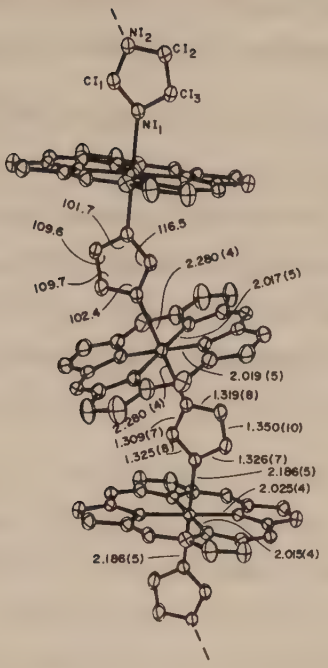


Abb. 75: Struktur von polymerem $[TPPMn(\mu\text{-im})]_n$ (nach Lit[357])

Theoretisch denkbar wäre allerdings auch eine helixartige Struktur.

Die absolute Unlöslichkeit der Polymeren läßt auf einen hohen Polymerisationsgrad schließen.

Die Verbindungen sind unter Schutzgas unbegrenzt haltbar. An der Luft erfolgt innerhalb einiger Stunden langsame Zersetzung, vermutlich wegen der Protonierung der Brückenliganden durch Luftfeuchtigkeit.

Durch Reaktion mit starken Liganden ist die Spaltung des Polymers entsprechend Gl. (14) theoretisch denkbar.

$$\underset{\underline{9a}}{[FeTIM(im)]_n(PF_6)_n} + n\ L \longrightarrow n\ [FeTIM(im)(L)]PF_6 \quad (14)$$

Mit verschiedenen Stickstoffliganden trat jedoch keinerlei Reaktion ein. Auch Rhodanid-Ionen führten nicht zur Bildung von Monomeren, obwohl in der Literatur ein Beispiel für die Spaltung einer Imidazolat-Brücke durch Rhodanid-Ionen beschrieben ist[362].

Im Triazolat-Ion sind die Positionen 1 und 2 identisch. Für eine Koordination kommen die Stickstoff-Atome 1 bzw 2 einerseits und das N-Atom 4 andererseits in Frage.
Im Tetrazolat-Ion ist dies weniger eindeutig. Denkbar wäre die zweizähnige Koordination an N-1 und N-3 oder an N-1 und N-4. N-1 besitzt die höchste Basizität (In den Tetrazolen ist die 1-H-Form bevorzugt). Röntgenstrukturanalysen und ^{15}N-NMR-Untersuchungen an Kobalt-Komplexen, die ein einzähnig koordiniertes Tetrazolat-Ion enthalten, zeigen aber eine Bevorzugung von N-2 bei der Koordination[363,364].

3.6.3 IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie

Das Infrarot-Spektrum von $[FeTIM(\mu\text{-im})]_n(PF_6)_n$ (9a) (Abb. 76) unterscheidet sich grundsätzlich von dem der monomeren Verbindung $[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r). Das totale Verschwinden der N-H-Bande bei 3425 cm^{-1} und das Auftreten der für Hexakoordination am Eisen typischen Bande bei 1208 cm^{-1} beweisen im

Zusammenhang mit der Stöchiometrie FeTIM:im^- = 1:1 eindeutig die polymere Struktur mit Imidazolat-Brücken.

Wegen des symmetrischen Aufbaus des Imidazolat-Ions verlieren zahlreiche IR-Absorptionen, die in 6r auftreten, ihre IR-Aktivität. Neben den Banden des TIM-Makrocyclus sind einzig noch eine starke Bande bei 1085 cm^{-1} (die in 6r bei 1069 cm^{-1} auftritt) und vier mittelstarke bis schwache Absorptionen bei 1508, 1240, 1120 und 668 cm^{-1} zu finden.
Die starken Absorptionen von 6r bei 742 und 608 cm^{-1} verschwinden total.

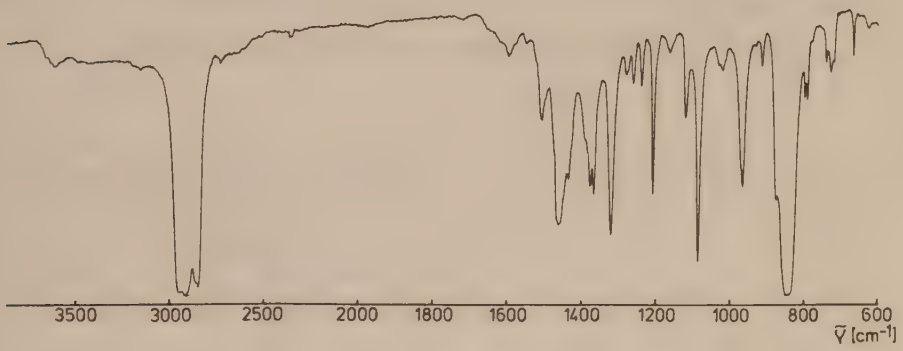


Abb. 76: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-}im)]_n(PF_6)_n$ (9a).

Auffallend ist, daß die C-H-Valenzschwingung, die in 6r, 6u und 6v mit mittlerer Intensität zwischen 3140 und 3190 cm^{-1} erscheint, ebenfalls nicht mehr zu sehen ist.

Das Infrarot-Spektrum des Triazolat-Polymers 9b gleicht dem von 9a sehr stark.

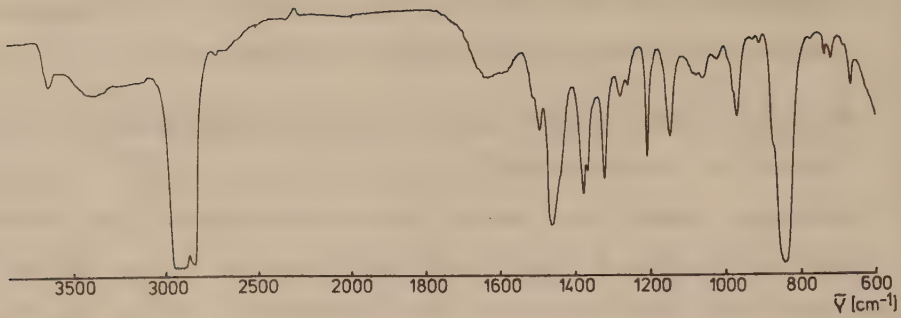


Abb. 77: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-tri})]_n(PF_6)_n$ (9b).

Die intensive Bande bei 1085 cm^{-1} ist allerdings verschwunden. Dafür erscheint eine neue Bande bei 1148 cm^{-1}, die etwas verschoben auch beim Tetrazolat-Polymer 9c zu sehen ist.

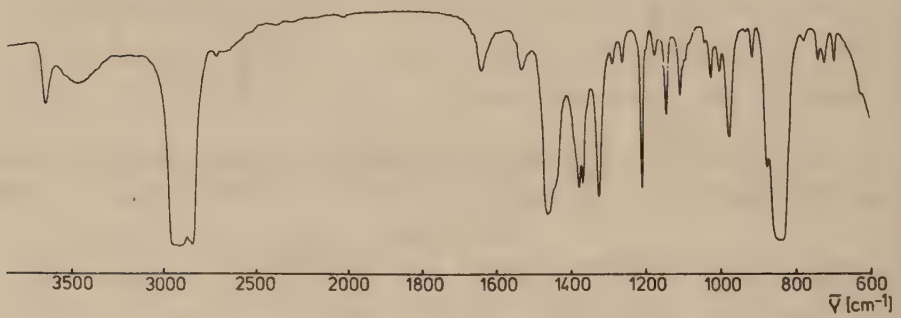


Abb. 78: IR-Spektrum (Nujol) von $[FeTIM(\mu\text{-tet})]_n(PF_6)_n$ (9c1).

Eine schwache Bande bei 3650 cm^{-1}, die im Spektrum von 9c und in geringerem Maße auch in dem von 9b erscheint wird wegen ihrer hohen Wellenzahl nicht einer N-H-Schwingung, sondern einer O-H-Schwingung zugeschrieben. Es handelt sich vermutlich

um geringe Mengen von OH^--Ionen, die durch Anwesenheit von Wasserspuren entstanden sind.

Das beim Waschen von 9c1 mit Acetonitril erhaltene Produkt 9c2 zeigt zusätzlich bei 2248 und 1000 cm^{-1} noch zwei schwache Banden des Acetonitrils. Die Lage und Intensität der Absorption bei 2248 cm^{-1} deutet auf nicht koordiniertes Kristallsolvens (vergl. Tab. 7, S. 85).

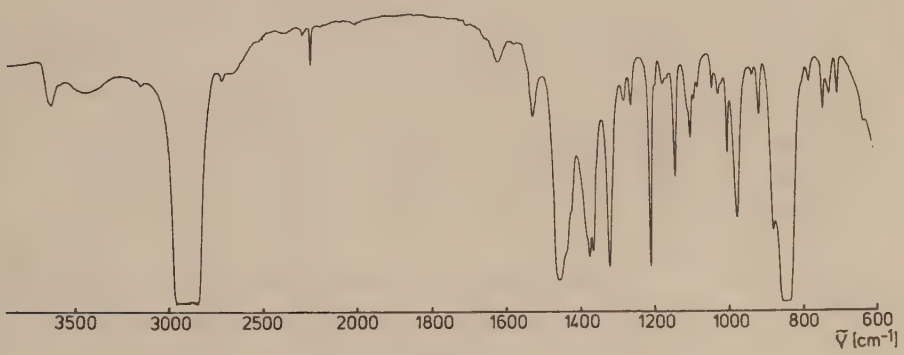


Abb. 79: IR-Spektrum (Nujol) von
$[FeTIM(\mu\text{-tet})(meCN)_{0,5}](PF_6)_n$ (9c2).

Das Absorptionsmaximum des Imidazolat-Polymers 9a im UV/VIS-Spektrum liegt sehr langwellig bei 730 nm, d.h. die d_{xy}- und d_{yz}-Orbitale des Eisens, aus denen der Elektronen-Übergang erfolgt, liegen relativ hoch. Das elektronenreiche Imidazolat-Ion hat damit von allen untersuchten Liganden die geringste π-Akzeptorfähigkeit. Mit zunehmender Zahl von elektronegativen Heteroatomen im Liganden nimmt die π-Akzeptorfähigkeit zu. Übereinstimmend damit verschieben sich die Absorptionsmaxima der Polymeren nach 675 nm für 9b und 630 nm für 9c.

Die Anwesenheit von Acetonitril in 9c2 hat auf das UV/VIS-Spektrum keinen Einfluß.

Mit der hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums in der Reihe 9a-c ist auch eine Erhöhung der Absorptionsintensität verbunden.

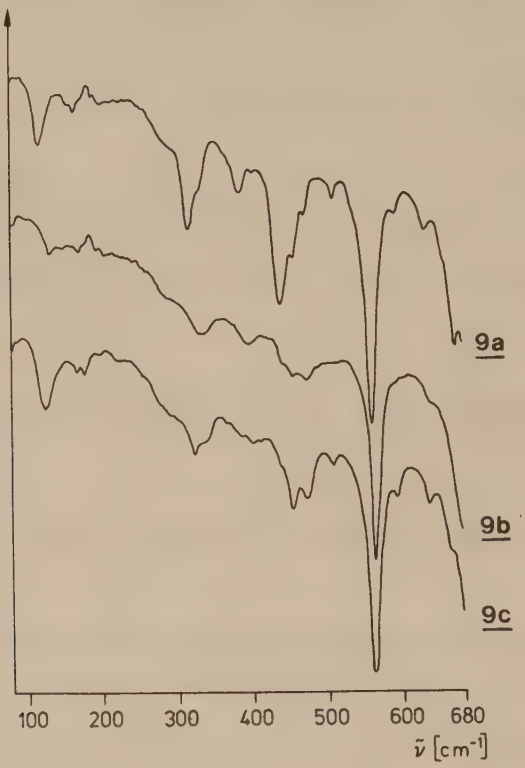


Abb. 80: FIR-Spektren (Polyethylen) von 9a,b,c1.

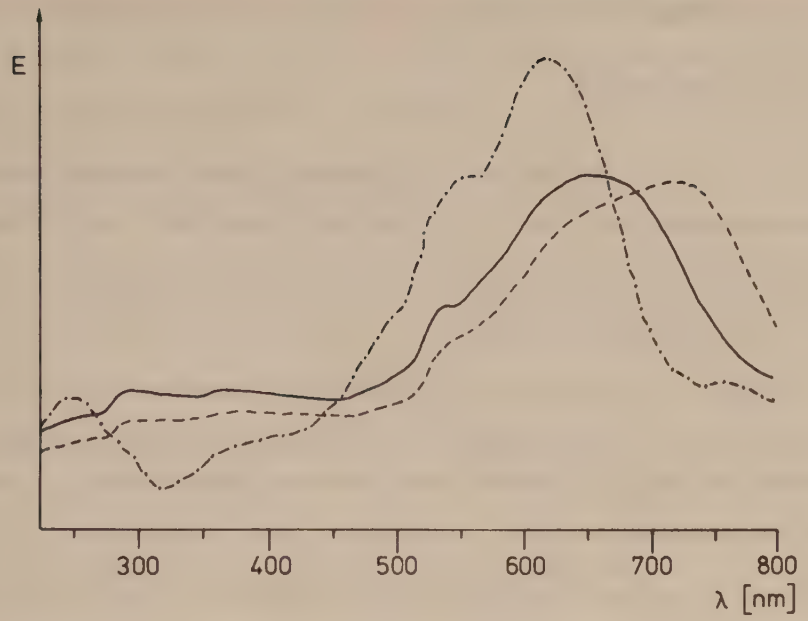


Abb. 81: UV/VIS-Spektren (5 % in $BaSO_4$) von

$[FeTIM(\mu\text{-im})]_n(PF_6)_n$ (9a) (- - - -)

$[FeTIM(\mu\text{-tri})]_n(PF_6)_n$ (9b) (————)

$[FeTIM(\mu\text{-tet})]_n(PF_6)_n$ (9c) (-·-·-).

4. Leitfähigkeitsmessungen

4.1 Vorbemerkungen

Anlaß für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war das Interesse an elektrisch leitfähigen Substanzen mit polymerer Struktur entsprechend dem in der Einleitung besprochenen Modell.

Leitfähige, polymere makrocyclische Metallkomplexe wurden zwar in großer Zahl hergestellt[185], über die Natur der Ladungsträger und den Leitfähigkeitsmechanismus konnte aber nur spekuliert werden.

Nach der ursprünglichen Modellvorstellung[175] ist für elektrische Leitfähigkeit im wesentlichen eine polymere Struktur mit Übergangsmetallen und π-Elektronen enthaltenden Brückenliganden in der zentralen Kette notwendig. Der Beitrag des Makrocyclus beschränkt sich auf seine vier Stickstoff-Donor-Atome.
Auch theoretische Berechnungen neuesten Datums berücksichtigen nur den inneren Oktaazaannulen-Ring des Phthalocyanins[211].

Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber ganz eindeutig, daß dem Makrocyclus eine wichtige Rolle zukommt, da sich die Leitfähigkeiten in analogen Verbindungen mit unterschiedlichen Makrocyclen z.T. sehr stark unterscheiden.

Der Einfluß der ausgedehnten π-Systeme in Phthalocyaninen und verwandten Makrocyclen auf die Leitfähigkeit blieb jedoch unklar.

Die Leitfähigkeitsmessungen an polymeren FeTIM-Komplexen sollten deshalb weitere Daten liefern, die zur Aufklärung des Leitfähigkeitsmechanismus beitragen.

4.2 Meßprinzip und Meßapparatur

Die richtungsabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen ist unbestritten die aussagekräftigste Methode.
In Ermangelung von Einkristallen geeigneter Größe können Messungen an gepressten Pulvern unter Druck durchgeführt werden. Wegen unterschiedlicher Korngrößen und Korngrenzwiderstände streuen die so erhaltenen Werte beträchtlich[28].

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindung wurden nach der 2-Kontakt-Methode mit einer prinzipiell bereits literaturbekannten Apparatur[208] bei $2 \cdot 10^8$ Pa vermessen. Die Anwendung von Druck gewährleistet einen optimalen elektrischen Kontakt der einzelnen Pulverpartikel untereinander und reduziert die Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Material. Die Substanzen wurden üblicherweise zu Pillen von 1,327 cm^2 Querschnitt und ca 1 mm Dicke gepresst.
Durch Messung von Strom und Spannung können bei bekannter Geometrie der Proben die spezifischen Widerstände leicht berechnet werden.
Bei allen Messungen wurde durch Variation von Strom und Spannung über einen möglichst breiten Bereich die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes überprüft. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an der Luft.

4.3 Meßergebnisse und Diskussion

Die elektrischen Dunkelleitfähigkeiten der Monomeren 2, 6 und 18 lagen alle zwischen 10^{-13} und 10^{-10} S·cm^{-1} und sollen wegen der in diesem Bereich unvermeidbaren Meßungenauigkeiten nicht einzeln aufgeführt werden.

In Tabelle 11 sind die Leitfähigkeiten der Polymeren 7 und 9 zusammengefaßt.

Tab. 11: Elektrische Dunkelleitfähigkeiten von polymeren FeTIM-Metallkomplexen[a].

Verbindung		σ_{RT} [S·cm^{-1}]
[FeTIM(μ-pyz)(H_2O)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7a)	$2\cdot10^{-11}$
[FeTIM(μ-bpy)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7b)	$1\cdot10^{-11}$
[FeTIM(μ-dib)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7c)	$9\cdot10^{-9}$
[FeTIM(μ-3-pyCN)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7d)	$1\cdot10^{-11}$
[FeTIM(μ-4-pyCN)(H_2O)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7e)	$2\cdot10^{-11}$
[FeTIM(μ-pyNC)]$_n$(PF_6)$_{2n}$	(7f)	$8\cdot10^{-10}$
[FeTIM(μ-im)]$_n$(PF_6)$_n$	(9a)	$9\cdot10^{-10}$
[FeTIM(μ-tri)]$_n$(PF_6)$_n$	(9b)	$1\cdot10^{-8}$
[FeTIM(μ-tet)]$_n$(PF_6)$_n$	(9c1)	$3\cdot10^{-8}$
[FeTIM(μ-tet)(meCN)$_{0.5}$]$_n$(PF_6)$_n$	(9c2)	$2\cdot10^{-8}$

[a] Zwei-Punkt-Meßanordnung, $2\cdot10^8$ Pa

Alle Meßwerte liegen beträchtlich unter den Werten, die für polymere Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe gemessen wurden.

Nur bei den Isonitril-Komplexen 7c und 7f und den Polymeren 9 mit den anionischen Brückenliganden wurden Leitfähigkeiten gefunden, die im unteren Halbleiterbereich liegen.

Nach theoretischen Betrachtungen von CANADELL und ALVAREZ[211] wird die elektrische Leitfähigkeit in Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) durch Ausbildung einer Bandstruktur verursacht. Das höchste besetzte Kristallorbital wird im wesentlichen von den d_{xy}-Orbitalen am Eisen gebildet.
Am leeren Leitfähigkeitsband sind hauptsächlich die niedrigsten unbesetzten π^*-Orbitale des Brückenliganden beteiligt.
In Eisen-Polymeren mit anderen Makrocyclen und anderen Brückenliganden kann man im Prinzip gleiche Verhältnisse annehmen. Bei einem anderen Zentralmetall wird aber wegen der unterschiedlichen Zahl von Valenzelektronen die Besetzung des Energieniveauschemas grundsätzlich anders aussehen.

Die Aktivierungsenergie, die nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz die Zahl der Ladungsträger und damit auch die Leitfähigkeit bestimmt, ist die Energiedifferenz zwischen den beiden erwähnten Kristallorbitalen.

Die Lage der Orbitale im Brückenliganden wird vom Makrocyclus kaum beeinflußt, wohl aber die am Eisen.

Unter der Voraussetzung, daß die Interpretation von CANADELL und ALVAREZ auf die TIM-Polymeren übertragbar ist, läßt sich die niedrige Leitfähigkeit erklären.
Wegen der positiven Ladung am Eisen liegen alle Metallorbitale tiefer als in neutralen Metallmakrocyclen, so daß die TIM-

Polymeren wesentlich höhere Aktivierungsenergien aufweisen.

Die in der Reihe 9a-c (Imidazolat-Triazolat-Tetrazolat) ansteigende Leitfähigkeit könnte durch eine zunehmende Absenkung der Brückenliganden-Orbitale durch die Substitution von Kohlenstoffatomen durch die elektronegativeren Stickstoffatome verursacht werden.

Wegen der niedrigen Leitfähigkeit war (apparativ bedingt) die Messung von Aktivierungsenergien nicht möglich.

Eine Strategie zur Synthese von hochleitfähigen Verbindungen wäre also, entweder einen Brückenliganden mit sehr niedrig liegenden π^*-Orbitalen zu wählen, oder einen Metallmakrocyclus mit sehr hoch liegenden d_{xy}-Orbitalen am Eisen.

Die kürzlich publizierte hohe Leitfähigkeit von $[PcFe(tz)]_n$ mit Tetrazin als Brückenligand[191] wird von ALVAREZ auf die niedrig liegenden Ligandenorbitale zurückgeführt.

4.4 Dotierungsversuche

Eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit von Halbleitern zu erhöhen, ist die Dotierung mit Oxidationsmitteln.
Es zeigte sich jedoch, daß bei Reaktion der Polymeren 7 und 9 mit Iod in allen Fällen keine Dotierung, sondern eine irreversible chemische Reaktion mit dem Makrocyclus eintritt.

5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von monomeren und polymeren Komplexen des (2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)-eisen(II) ($[FeTIM]^{2+}$) mit bisaxialen Liganden, welche ein durchkonjugiertes π-System enthalten.

In den Polymeren wurden drei verschiedene Typen von Brückenliganden verwendet:

- Acetylid-Ionen, die ausschließlich kovalente Bindungen zum Metall ausbilden
- Neutrale Brückenliganden, welche über zwei koordinative Bindungen am Metall fixiert sind
- einfach negativ geladene Brückenliganden, welche formal eine kovalente und eine koordinative Bindung ausbilden.

Für Dichloro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) ($FeTIMCl_2$, 3a) wurde eine gegenüber den literaturbekannten Methoden wesentlich vereinfachte Synthese ausgearbeitet (S. 47). 3a konnte durch Umsetzung von Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) ($[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$, 2) mit Kaliumchlorid in Gegenwart von molaren Mengen von 18-Krone-6 in Methylenchlorid in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Durch Reaktion von 2 mit Tetraphenylarsoniumfluorid (13b) wurde erstmalig Difluoro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) ($FeTIMF_2$, 3d) hergestellt (S. 48).

2 und 3a reagieren mit Phenylethinyllithium unter Bildung von Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) ($FeTIM(C{\equiv}C\text{-}ph)_2$, 4) mit Eisen-Acetylen-Bindung (S. 50). Die gegen Protolyse recht stabile, aber extrem sauerstoffempfindliche Verbindung 4 konnte auch aus 3a durch Umsetzung mit Phenylethinylkupfer dargestellt werden (S. 55).

Die Übertragung der Methode auf die Synthese von polymerem (μ-Ethindiyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) ($[FeTIM(C{\equiv}C)]_n$, 5) ergab ein unreines Produkt, da die Umsetzung von 3a mit Dilithioacetylen nicht einheitlich verlief und Nebenreaktionen nicht unterdrückt werden konnten.

Polymeres (μ-Pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat)-Hydrat ($[FeTIM(\mu\text{-}pyz)(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$, 7a) konnte alternativ durch Reaktion von 2 mit molaren Mengen von Pyrazin (pyz) in Gegenwart von Wasser, durch thermische oder extraktive Pyrazin-Abspaltung aus dem monomeren $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a) oder durch thermische Zersetzung von $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a) synthetisiert werden (S. 100).

Das analoge Polymer $[FeTIM(\mu\text{-bpy})]_n(PF_6)_{2n}$ (7b) mit 4,4'-Bipyridin (bpy) als Brückenligand entstand ausschließlich durch Extraktion von $[FeTIM(bpy)_2](PF_6)_2$ (6b).
Die Reaktion von 2 mit molaren Mengen von bpy ergab ein Dimer $[(meCN)FeTIM(\mu\text{-bpy})FeTIM(meCN)](PF_6)_4$ (19) (S. 109).

Alle Umsetzungen mit 1,4-Diisocyanobenzol (dib) lieferten ein Polymer $[FeTIM(\mu\text{-dib})]_n(PF_6)_{2n}$ (7c) (S. 116).
Monomeres $[FeTIM(dib)_2](PF_6)_2$ (6c) war nicht stabil.

Neben den linearen und symmetrischen Brückenliganden pyz, bpy und dib wurden auch solche mit zwei unterschiedlichen Koordinationsstellen verwendet.

Polymeres $[FeTIM(\mu\text{-3-pyCN})]_n(PF_6)_{2n}$ (7d) mit 3-Cyanopyridin als Brückenligand bildete sich bei der Reaktion von $[FeTIM(meCN)_2](PF_6)_2$ (2) mit einem leichten Überschuß von 3-pyCN in methanolischer Lösung.
$[FeTIM(\mu\text{-4-pyCN})(H_2O)]_n(PF_6)_{2n}$ (7e) entstand bei der Extraktion von $[FeTIM(meCN)(4\text{-pyCN})](PF_6)_2$ (18e) mit wasserhaltigem Chloroform (S. 123).

Weiterhin wurde 4-Isocyanopyridin (pyNC) als Brückenligand zur Synthese von $[FeTIM(\mu\text{-pyNC})]_n(PF_6)_{2n}$ (7f) eingesetzt. pyNC konnte durch Phosgenierung von 4-Pyridylformamid in Methylenchlorid/Triethylamin erhalten werden (S. 67). Umsetzung mit äquimolaren Mengen von 2 lieferte das Polymer 7f (S. 129).

Mit den in den Polymeren verwendeten Brückenliganden wurden auch die monomeren Komplexe $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ 6 (a: L = pyz, b: L = bpy, d: L = 3-pyCN, f: L = pyNC) durch Reaktion von 2

mit einem Überschuß von L entweder in Lösung oder in der Schmelze von L synthetisiert (S. 69).

4-pyCN bildete ein gemischtes Monomer mit Acetonitril $[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$ (18e).

Zu Vergleichszwecken wurden auch Monomere $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ (6) mit den Liganden Thiazol, Benzonitril, 2-Cyanopyridin, Isocyanobenzol, Pyridin, 3,5-Dimethylpyridin, 4-Aminopyridin, Methylpyrazin, Imidazol, Triazol, Tetrazol, N-Methylimidazol und 4-Methylimidazol hergestellt, welche wegen des Fehlens einer zweiten Koordinationsstelle oder wegen sterischer Abschirmung derselben keine Polymeren bilden können (S. 69).

Es wurde gezeigt, daß das Schwefel-atom in Thiazol keine stabile Koordination an $[FeTIM]^{2+}$ eingeht.

2,6-Dimethylpyrazin und Chlorpyrazin bilden keine Monomeren 6, sondern gemischte Monomere $[FeTIM(meCN)(L)](PF_6)_2$ (18p,q) mit Acetonitril als zweitem Liganden.

Die einfach negativ geladenen Brückenliganden A = Imidazolat, Triazolat und Tetrazolat wurden zur Synthese der stabilen Polymeren $[FeTIM(\mu\text{-}A)]_n(PF_6)_n$ (9a-c) verwendet (S. 137). Monomere Spezies $FeTIM(A)_2$ traten nur als metastabile Zwischenstufen in Lösung auf, konnten aber nicht isoliert werden.

Alle monomeren umd polymeren Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, FIR-, UV/VIS- und z.T. auch ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Kriterien zur sicheren Unterscheidung von einzähnig und zweizähnig koordinierten Brückenliganden wurden in allen Fällen erarbeitet.

Die elektrischen Dunkelleitfähigkeiten der Monomeren 6 und 18 lagen zwischen 10^{-13} und 10^{-10} $S \cdot cm^{-1}$, die der Polymeren 7 und 9 zwischen 10^{-11} und $3 \cdot 10^{-8}$ $S \cdot cm^{-1}$.

6. Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Ausbeuten werden nur bei nicht quantitativen Umsetzungen angegeben.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie

Perkin-Elmer 398

Die Spektren wurden von Nujol-Verreibungen oder Substanzfilmen zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Presslinge aufgenommen.

FIR-Spektroskopie

Bruker IFS 114c

Aufnahmen wurden von Polyethylenpresslingen angefertigt.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Varian EM 360, Bruker WH 90, Bruker WP 80

Als Lösungsmittel wurden Aceton-d_6, Acetonitril-d_3, Chloroform-d_3, Dimethylsulfoxid-d_6, Nitromethan-d_3 und Pyridin-d_5 verwendet, deren Signale zugleich als interner Standard dienten.

Chemische Verschiebungen werden relativ zu Tetramethylsilan (δ = 0 ppm) angegeben.

UV/VIS-Spektroskopie

Beckman Acta M-VII

Lösungsmittel: siehe Text

Reflexionsspektren wurden als 5%ige Verreibung in Bariumsulfat aufgenommen, das auch als Weißstandard diente.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV.

Thermogravimetrie

Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429, STA 409

C,H,N-Analyse

Carlo-Erba Elemental Analyser 1104

Cl: Mercurimetrische Titration (SCHÖNIGER-Aufschluß[365])

I: nach LEIPERT[366])

S: nach WAGNER[367])

2-Kontakt-Leitfähigkeitsmessung

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A High Voltage Supply

Strommeßgerät: Keithley 150 B Mikrovolt Ammeter

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Analysen und Messungen danke ich den Damen und Herren:
H. Bartholomä, R. Bretthauer, H. Clement, A. Datz, S. Deger, G. Farag, A. Kretlow, H.-J. Wurmstich.

Synthesen und Umsetzungen metallorganischer Verbindungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt (vergl. Lit[368]).

Die bei den Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel wurden durch geeignete Methoden gereinigt und getrocknet [369,370].

Ausgangsverbindungen

Soweit nicht anders erwähnt, wurden käufliche Chemikalien wie erhalten eingesetzt.

Käufliches Nitromethan (Merck, p.A.) wurde nach der Methode von OLAH[371] gereinigt und anschließend im Stickstoffstrom destilliert.

4,4'-Bipyridin, 2,6-Dimethylpyrazin, Imidazol und 4-Methylimidazol wurden vor Gebrauch im Hochvakuum sublimiert.

Pyrazin wurde durch Sublimation durch ein mit Molekularsieb 4 Å gefülltes Rohr getrocknet.

N-Methylimidazol, Methylpyrazin und 2,6-Dimethylpyridin wurden im Stickstoffstrom destilliert, 2-Chlorpyrazin wurde chromatographisch (bas. Al_2O_3) gereinigt.

Acetylen wurde durch eine Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) geleitet, um Aceton zu entfernen und anschließend in einem mit Sicapent/Bimsstein gefüllten Trockenturm getrocknet[269,372]

Phenylacetylen[373], Trimethylsilylphenylacetylen[374], Phenylisonitril[285,286], Phenylformiat[290] und 4-Pyridylformamid[289] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

6.2 Synthesen

6.2.1 Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (2)

wurde in Anlehnung an die Methode von ROSE[229] synthetisiert:

4,5 g (80 mmol) feines Eisenpulver (ferrum reductum) und 13,0 g (80mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid werden in einem Schlenkrohr vorgelegt, das anschließend durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff von Luft befreit wird. Dazu werden möglichst schnell (wegen der anfänglich auftretenden Wärmeentwicklung) 190 ml entgastes Methanol zugegeben. Nach 15 Min. Kochen unter Rückfluß werden 1,5 g Zinn(II)chlorid Dihydrat in einer Portion zugegeben, dann wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

In einem 500 ml-Stickstoffkolben werden zu 150 ml entgastem Methanol bei 0-5°C nacheinander 20,1 ml (0,24 mol) 1,3-Diaminopropan, 13,8 ml (0,24 mol) Eisessig und 21 ml (0,24 mol) Biacetyl zugetropft. Die Lösung wird unter Durchleiten von Stickstoff 15 Min. gerührt. Dann wird die zuerst hergestellte, Eisen(II)-Ionen enthaltene Lösung durch eine Stickstofffritte filtriert und langsam zugetropft. Gleich zu Beginn des Zutropfens werden 23,4 g (0,24 mol) getrocknetes Kaliumacetat in einer Portion zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wird die jetzt tiefblaue Lösung langsam auf 40°C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 10°C

werden 37 ml (0,7 mol) Acetonitril und 37 ml (0,65 mol) Eisessig zugegeben. Die jetzt dunkelrote Lösung wird filtriert. Dazu wird eine Lösung von 16,8 g (0,09 mol) Kaliumhexafluorophosphat in 200 ml Wasser langsam zugetropft. Der sich bildende burgunderrote Niederschlag wird ohne Schutzgasatmosphäre abgesaugt und so lange mit absolutem Ethanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nahezu farblos bleibt. Anschließend wird aus Acetonitril/Ethanol 1:1 umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 19 g (24 %), rotviolettes Pulver.

$C_{18}H_{30}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	31,97	H	4,47	N	12,43
(676,25)	Gef.	C	31,96	H	4,39	N	12,22

IR: Abb. 12, S. 41, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 41, S. 88

^{1}H-NMR (90 MHz, CD_3CN): δ = 4,06 (tr,J = 4,9 Hz,8H,α-CH_2)
2,64 (s,12H,$\underline{CH_3}$(TIM))
2,21 (m,4H,β-CH_2)
1,96 ppm (m*,$\underline{CH_3}CN$)

^{13}C-NMR: Abb. 48, S. 97

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

---

* Vom Signal des Lösungsmittels überlagert

6.2.2 (Chloro)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)hexafluorophosphat (12)

Methode A:[235]

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 424 mg (10 mmol) Lithiumchlorid in 220 ml entgastem Methanol solange bei 60°C gerührt, bis sich aller Festkörper aufgelöst hat (ca. 1 Stunde). Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf ca 15 - 20 ml reduziert, wobei sich ein rot-violetter Feststoff abzuscheiden beginnt. Man kühlt auf - 20°C, filtriert ab, wäscht mit Ether und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 450 mg (93 %), rotbraunes Pulver

Methode B:

406 (6 mmol) 2 und 4,5 g (60 mmol) getrocknetes Kaliumchlorid werden in 100 ml Methanol suspendiert und 18 Stunden bei 50° gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt und der feste Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt wird 12 durch Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

Ausbeute: 2,1 g (72 %)

$C_{14}H_{24}N_4ClF_6FeP$	Ber.	C 34,70	H 4,99	N 11,56	Cl 7,32
(484,64)	Gef.	C 34,48	H 5,44	N 10,68	Cl 7,07

IR: Abb. 14, S. 49

6.2.3 Dichloro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II) (3a)

Methode A:[235]

970 mg (2 mmol) rohes $FeTIMCl(PF_6)$ (12) werden in 25 ml Methylenchlorid gelöst, filtriert und mit einem leichten Überschuß von Tetraphenylarsoniumchlorid-Hydrat (960 mg, 2,2 mmol) (13a) versetzt. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von rötlichviolett nach grün. Es wird ca. 30 min. gerührt und dann alles Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird mit 10 ml Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird filtriert, auf 4 - 5 ml reduziert, mit 15 - 20 ml Aceton versetzt und auf - 20°C gekühlt. Die sich dabei abscheidenden, sehr luftempfindlichen Kristalle werden abfiltriert und folgendermaßen umkristallisiert:
375 mg (1 mmol) $FeTIMCl_2$ (3a) werden in 6 ml Chloroform gelöst, filtriert und mit 8 ml Aceton versetzt. Die tiefblaue Lösung wird 18 Stunden auf - 20 °C gekühlt. Das auskristallisierte Produkt wird abfiltriert, mit kaltem Aceton und Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 150 mg (mehr Produkt bei weiterer Konzentrierung des Filtrats).

Methode B:

2,7 g (4 mmol) 2, 1 g (13,4 mmol) Kaliumchlorid und 2,4 g (9 mmol) 18-Krone-6 werden 18 Stunden in 100 ml Methylenchlorid gerührt. Die blaue Lösung wird bis zur Trockene konzentriert und der Rückstand wie bei Methode A beschrieben, mit

Chloroform extrahiert und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 930 mg (63 %), grüne Kristalle

$C_{14}H_{24}N_4Cl_2Fe$	Ber.	C 44,83	H 6,45	N 14,89	Cl 18,90
(375,13)	Gef.	C 44,44	H 7,19	N 14,43	Cl 19,05

IR: Abb. 15, S. 50

6.2.4 Tetraphenylarsoniumfluorid-Hydrat (13b)

40 g Anionenaustauscher (Permutit, stark basisch, Chlorid-Form) werden in eine Glassäule gefüllt und so lange mit Fluorid-Ionen beladen (10 % ige KF-Lösung), bis im Eluat kein Chlorid mehr nachweisbar ist ($AgNO_3$-Lösung). Man wäscht noch mit 300 ml destilliertem Wasser nach und gibt dann eine Lösung von 3,5 g (8 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid-Hydrat (13a) in 100 ml Wasser auf. Diese Lösung läßt man langsam durch die Säule laufen (ca. 2 Tropfen/sec.) und wäscht noch mit 200 ml Wasser nach. Das wässrige Eluat wird im Rotationsverdampfer auf die Hälfte konzentriert und in einem Perforator 3 Tage mit Methylenchlorid extrahiert. Aus der organische Phase gewinnt man durch Einrotieren 2,4 g (71 %) 13b.

$C_{24}H_{22}AsFO$	Ber	C 68,58	H 5,3	F 4,50	
(420,36)	Gef.	C 67,89	H 5,62	F 4,29	

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450-3350 (br, H_2O), 3050 (w, C-H), 1626 , 1578 (m, C-C), 1310 (m), 1080 (st), 996 (st), 756 (st, C-H), 740 (st, C-H), 690 (st, C-H)

6.2.5 Difluoro(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (3d)

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 925 mg (2,2 mmol) Tetraphenylarsoniumfluorid-Hydrat (13b) in 50 ml Methylenchlorid 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird, wie bei der Synthese von $FeTIMCl_2$ beschrieben, mit Chloroform extrahiert und das Produkt aus Chloroform/Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 143 mg (43 %)

$C_{14}H_{24}N_4F_2Fe$	Ber.	C 49,14	H 7,07	N 16,37	F 11,10
(342,22)	Gef.	C 48,69	H 6,76	N 15,95	F 10,64

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1380 (m), 1335 (m), 1322 (st), 1278 (w), 1261 (m), 1206 (st), 964 (st)

6.2.6 Bis(phenylethinyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)eisen(II) (4)[a)]

Methode A:

Zu einer Lösung von 1 ml (10 mmol) Phenylacetylen in 10 ml Ether werden bei -78 °C 4,3 ml 1,55 molarer n-Butyllithium-Lösung (6,6 mmol) zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 30 min, filtriert und tropft zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 2,03 (3 mmol) 2 in 30 ml getrocknetem DMSO und 20 ml Ether. Das Gemisch wird langsam auf Raum-

---

a) Alle Umsetzungen erfolgen unter dem Ausschluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit

temperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Dann wird alles Lösungsmittel zuerst bei leichtem Vakuum, dann im Hochvakuum bei möglichst niedriger Temperatur entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der filtrierte, dunkelrot gefärbte Toluol-Extrakt enthält $FeTIM(C{\equiv}C\text{-}ph)_2$ (4).

Methode B:

Eine Lösung von 6,5 mmol Phenylethinyllithium (siehe Methode A) in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 1,13 g (3 mmol) $FeTIMCl_2$ (3a) in 50 ml THF zugetropft. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert.

Methode C:

1,13 g (3 mmol) $FeTIMCl_2$ (3a) wird mit 1,15 g (7 mmol) Phenylethinylkupfer[375,376] (14b) in 30 ml THF suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit Toluol extrahiert.

IR: Abb. 18, S. 58

MS: (Abb. 16, S. 52) m/e = 506 (3,5 %, m^+)
404 (3,5 %, m^+ - C C-ph)
402 (30,7 %, m^+ - ph-$CH{=}CH_2$)
298 (100 %, m^+ - 2 ph-$CH{=}CH_2$)

6.2.7 Umsetzung von $FeTIMCl_2$ (3a) mit Dilithioacetylen (16)

In eine Lösung von 10 mmol n-Butyllithium (6,5 mml einer 1,55 molaren Lösung) in 50 ml Ether wird 2 Stunden lang gereinigtes Acetylen eingeleitet, wobei sich Dilithioacetylen (16) als weißer Niederschlag abscheidet. Dann wird noch 1/2 Stunde Stickstoff durchgeleitet, um das überschüssige Acetylen zu entfernen. 1,87 g (5 mmol) $FeTIMCl_2$ werden in einer Portion zugegeben. Die Suspension wird 5 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt und dann filtriert. Der Rückstand wird mit THF extrahiert und das Lösungsmittels im Vakuum entfernt.

$C_{16}H_{14}N_4Fe$	Ber.	C	58,55	H	7,37	N	17,07	
(328,24)	Gef.	C	42,71	H	8,21	N	9,27	Cl 10,47

IR: Abb. 19, S. 61

MS: Abb. 20, S. 62

6.2.8 Bis(pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluoro-phosphat) (6a)

Methode A:

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 800 mg (10 mmol) Pyrazin bis zum Schmelzen erhitzt und 4 Stunden in der Schmelze gerührt. Man läßt abkühlen, zerkleinert den Schmelzkuchen und sublimiert das überschüssige Pyrazin im Hochvakuum zuerst bei Raumtemperatur, dann bei 60°C ab.

Methode B:

676 mg (1mmol) 2 und 800 mg (10 mmol) Pyrazin werden in 15 ml Methanol 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 30 ml Chloroform zugegeben, der entstehende dunkelblaue Niederschlag abfiltriert, dreimal mit trockenem Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$C_{22}H_{32}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	35,03	H	4,28	N 14,85
(754,33)	Gef.	C	34,87	H	4,45	N 15,02

IR: Abb. 21, S. 72, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 41, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.9 Acetonitril(pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (18a)

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 84 mg (1,05 mmol) getrocknetem Pyrazin in 10 ml gut getrocknetem Methanol 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit trockenem Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$C_{20}H_{31}N_7F_{12}FeP_2$	Ber.	C	33,28	H	4,37	N 13,71
(715,29)	Gef.	C	33,62	H	5,03	N 13,92

IR: Abb. 54, S. 104

FIR: Abb. 56,S. 107

UV/VIS (Nitromethan): λ_{max} [nm] = 557, 515(sh), 368.

6.2.10 (μ-Pyrazin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluoro-phosphat)-hydrat (7a)

Methode A:

676 mg (1 mmol) 2 und 84 mg (1,05 mmol) Pyrazin werden in feuchtem Methanol 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der blaue Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

Methode B:

754 mg (1 mmol) $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a) werden im Soxhlet-Extraktor 2 Tage mit feuchtem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (etwa 1 % Wassergehalt) extrahiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Methode C:

754 mg (1 mmol) $[FeTIM(pyz)_2](PF_6)_2$ (6a) werden im Hochvakuum 3 Stunden auf 180°C erhitzt.

Methode D:

715 mg (1 mmol) $[FeTIM(meCN)(pyz)](PF_6)_2$ (18a) werden im Hochvakuum 3 Stunden auf 170°C erhitzt.

$C_{18}H_{30}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	31,23	H	4,37	N	12,14
(692,27)	Gef.	C	31,10	H	3,89	N	11,91

IR: Abb. 55, S. 104

FIR: Abb. 56, S. 107

UV/VIS: Abb. 57, S. 108

6.2.11 Bis(4,4'-bipyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6a)

Methode A:

676 mg (1 mmol) 2 und 1,6 g (10 mmol) 4,4'-Bipyridin werden bis zum Schmelzen des Liganden (70°C) erhitzt und bei dieser Temperatur 18 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird der Schmelzkuchen zerkleinert und der überschüssige Ligand im Hochvakuum bei 60°C absublimiert.

Methode B:

676 mg (1 mmol) 2 und 1,6 g (10 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in 20 ml Methanol 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man 30 ml Chloroform dazu und filtriert. Der dunkelblaue Rückstand wird dreimal mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$C_{34}H_{40}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	45,05	H	4,45	N 12,36
(906,52)	Gef.	C	44,40	H	3,73	N 12,06

IR: Abb. 22, S. 73, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 41, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.12 (μ-4,4'-Bipyridin)bis[(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en)-eisen(II)]tetra(hexafluorophosphat) (19)

676 mg (1 mmol) 2 und 156 mg (1 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in 20 ml Methanol 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende dunkelrotbraune Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet.

$C_{42}H_{62}N_{12}F_{24}Fe_2P_4$	Ber.	C	35,36	H	4,38	N	11,78
(1426,6)	Gef.	C	35,32	H	3,94	N	11,65

IR: Abb. 59, S. 112

FIR: Abb. 61, S. 113

UV/VIS: Abb. 62, S. 115

6.2.13 (μ-4,4'-Bipyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (7b)

910 mg (1 mmol) 6b werden in einem Soxhlet-Extraktor 48 Stunden mit Chloroform extrahiert und anschließend im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$[FeTIM(\mu\text{-bpy})(CHCl_3)_{0,5}]_n(PF_6)_{2n}$:

$C_{24,5}H_{32,5}N_6Cl_{1,5}F_{12}FeP_2$	Ber.	C	36,33	H	4,04	N	10,37	Cl	6,56
(810,03)	Gef.	C	35,69	H	3,85	N	10,10	Cl	5,85

IR: Abb. 60, S. 113

FIR: Abb. 61, S. 113

UV/VIS: Abb. 62, S. 115

6.2.14 1,4-Diisocyanobenzol (8c)[336,377]

6,6 g (40 mmol) N,N'-(p-Phenylen)diformamid[378] werden in einem Gemisch aus 30 ml getrocknetem Triethylamin und 30 ml Methylenchlorid suspendiert. Dazu werden bei 0°C innerhalb 45 min. 8 g (80 mmol) Phosgen in 26 ml Toluol zugetropft. Nach 1 Stunde werden 60 ml Wasser zugesetzt. Mit Hilfe eines hydrophobierten Faltenfilters wird die organische Phase abgetrennt. Die Wasserphase wird noch zweimal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum bei Raumtemperatur eingeengt. Das Produkt wird anschließend im Hochvakuum sublimiert (ca. 60°C).

Ausbeute: 4,1 g (80 %), weißes Pulver mit schwachem Isonitril-Geruch. Fp.: 97°C (Zersetzung).

$C_8H_4N_2$	Ber.	C	74,99	H	3,15	N 21,86
(128,1)	Gef.	C	74,79	H	3,24	N 22,02

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7,42 (s, Ar)

MS: m/e = 128 (100%, M^+), 101 (56%, M^+-HCN), 76 (10%, M^+-2 NC)

6.2.15 (μ-1,4-Diisocyanobenzol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis-(hexafluorophosphat) (7c)

676 mg (1 mmol) 2 werden mit 380 mg (3 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol in 20 ml Methanol 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der braun-gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mindes-

tens fünfmal mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{28}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	36.58	H	3,91	N 11,64
(722,28)	Gef.	C	36,49	H	3,92	N 11,82

IR: Abb. 63, S. 118

FIR: Abb. 64, S. 119

UV/VIS: Abb. 65, S. 120

6.2.16 Addukte 6d, 6i, 7d, 18e von FeTIM mit 2-Cyanopyridin, 3-Cyanopyridin und 4-Cyanopyridin als Liganden

676 mg (1 mmol) 2 wird entsprechend den in Tab. 12 angegebenen Reaktionsbedingungen mit dem Liganden umgesetzt. Die Reaktionszeit beträgt in allen Fällen 18 Stunden. Wenn in Methanol als Lösungsmittel gearbeitet wird, wird das Produkt durch Zugabe von Chloroform ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Ansonsten werden die Komplexe durch Abdestillieren des Liganden im Vakuum und anschließendes Trocknen isoliert.

Tab. 12: Reaktionsbedingungen zur Synthese von FeTIM-Addukten mit Cyanopyridinen

Ligand	Lösungsmittel	Ansatz FeTIM:L	Temperatur	Produkt
2-pyCN	2-pyCN	1:20	30°C	$[FeTIM(2\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$
3-pyCN	3-pyCN	1:20	50°C	$[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$
3-pyCN	Methanol	1:5	20°C	$[FeTIM(\mu\text{-}3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$
4-pyCN	Methanol	1:5	20°C	$[FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)](PF_6)_2$

$[FeTIM(2\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6i):

$C_{26}H_{32}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	38,92	H	4,02	N	13,97
(802,37)	Gef.	C	38,37	H	4,66	N	13,70

IR: Abb. 27, S. 74, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 42, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

$[FeTIM(3\text{-}pyCN)_2](PF_6)_2$ (6d):

$C_{26}H_{32}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	38,92	H	4,02	N	13,97
(802,37)	Gef.	C	38,79	H	4,30	N	14,10

IR: Abb. 23, S. 73, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 41, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

$[FeTIM(\mu\text{-}3\text{-}pyCN)]_n(PF_6)_{2n}$ (7d):

$C_{20}H_{28}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	34,40	H	4,04	N	12,04
(698,26)	Gef.	C	34,09	H	3,87	N	12,32

IR: Abb. 67, S. 126

FIR: Abb. 69, S. 127

UV/VIS: Abb. 70, S. 128

$FeTIM(meCN)(4\text{-}pyCN)(PF_6)_2$ (18e):

$C_{22}H_{31}N_7F_{12}FeP_2$	Ber.	C	35,74	H	4,23	N	13,26
(739,31)	Gef.	C	35,84	H	4,28	N	13,12

IR: Abb. 38, S. 78, Tab. 6, S. 84

FIR: Abb. 45, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.17 (μ-4-Cyanopyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat)-Hydrat (7f)

676 mg [FeTIM(meCN)(4-pyCN)]$(PF_6)_2$ (18e) werden in einem Soxhlet-Extraktor 3 Tage mit Chloroform/Methanol 20:1 extrahiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{30}N_6F_{12}FeOP_2$	Ber.	C	33,53	H	4,22	N	11,73
(698,26)	Gef.	C	33,86	H	4,13	N	11,83

IR: Abb. 68, S. 127

FIR: Abb. 69, S. 127

UV/VIS: Abb. 70, S. 128

6.2.18 4-Isocyanopyridin (8f)

61 g (0,5 mol) 4-Pyridylformamid[289] werden in einem Gemisch aus 400 ml getrocknetem Triethylamin und 400 ml Methylenchlorid suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Dazu werden innerhalb einer Stunde 0,8 mol Phosgen, gelöst in 400 ml Toluol zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 500 ml Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt (Falls sich die Phasen nicht vollständig trennen, kann dies mittels eines hydrophobierten Faltenfilters geschehen). Die Wasserphase wird dreimal mit 300 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Rotationsverdampfer auf ca. 300 ml konzentriert. Bei Zugabe von 300 ml Ether entsteht ein gelblicher Niederschlag, der

abfiltriert und verworfen wird. Durch Filtration durch eine Al_2O_3-Säule werden teerige Bestandteile und Nebenprodukte entfernt. Die Anfangsfraktion, die im wesentlichen aus Toluol besteht, wird verworfen. Es wird solange mit Ether eluiert, bis im Eluat dünnschichtchromatographisch kein 4-Pyridylisonitril mehr nachweisbar ist (Laufmittel Ether, R_f = 0,33). Der Etherextrakt wird konzentriert und die erhaltene ölig-braune Flüssigkeit durch Säulenchromatographie über eine Kieselgelsäule gereinigt (Laufmittel Ether:Petrolether 30/50:Diethylamin 20:60:1). Die das Produkt enthaltende Fraktion wird bei Raumtemperatur im Vakuum vorsichtig solange konzentriert, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Man verdünnt mit Petrolether 30/50 auf das doppelte Volumen und läßt im Tiefkühlschrank bei -20°C auskristallisieren. Die gelblichen Nadeln werden abfiltriert und durch Sublimation im Vakuum (1 Torr, 45°C) nochmals gereinigt

Ausbeute: 800 mg (1,5 %), farblose Kristalle, Fp. 59°C (Zers.)

$C_6H_4N_2$	Ber.	C	69,22	H	3,87	N	26,91
(104,11)	Gef.	C	68,70	H	3,64	N	26,54

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2140 (sh), 2120 (st), 1587 (st), 1567 (st), 1242 (m), 1190 (m), 1077 (m), 988 (st), 828 (st), 782

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) δ [ppm]: 8,63 (d, J = 6 Hz, 2H, ortho-H) 7,57 (d, J = 6 Hz, 2H, meta-H)

^{13}C-NMR (20,1 MHz, $CDCl_3$)*: δ [ppm] = 151,1 (C-2, C-6)
120,0 (C-3, C-5)
133,8 (C-4)

UV/VIS (Methylenchlorid): λ_{max} [nm] = 266

MS: m/e = 104 (100 %, m^+), 78 (6 %, m^+ - NC),
77 (53 %, m^+ - NC - H), 76 (18 %, m^+ - 2H),
75 (5 %, m^+ - NC - 3H).

6.2.19 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von FeTIM-Addukten 6k, 6f, 7f mit Phenylisonitril[285,286] und 4-Isocyanopyridin

676 mg (1 mmol) 2 und die in Tab. 13 angegebene Menge des Liganden werden in 15 ml Methanol 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende gelbe bis gelb-braune Nieder-

Tab. 13: Reaktionsbedingungen zur Synthese von FeTIM-Addukten mit Phenylisonitril und 4-Isocyanopyridin

Ligand	Ansatz FeTIM:L	Produkt	
phNC	1:10	$[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$	(6k)
pyNC	1:3	$[FeTIM(pyNC)_2](PF_6)_2$	(6f)
pyNC	1:1,05	$[FeTIM(\mu\text{-}pyNC)]_n(PF_6)_{2n}$	(7f)

* Das Isonitril-C-Atom (zu erwarten etwa bei 166 pm[379]) war wegen des fehlenden H-Substituenten und der Verbreiterung durch ^{13}C-^{14}N-Kopplung zu wenig intensiv, um im Grundrauschen sicher identifiziert werden zu können.

schlag wird abfiltriert, dreimal mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

$[FeTIM(phNC)_2](PF_6)_2$ (6k):

$C_{28}H_{34}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	42,04	H	4,28	N 10,50
(800,40)	Gef.	C	42,22	H	5,00	N 10,63

IR: Abb. 28, S. 75, Tab, 5, S. 79

FIR: Abb. 42, S. 88

^{1}H-NMR (90 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm] = 7,49 (s, 10 H, ph)
4,30 (tr,J=4,5 Hz,8H,α-CH_2)
2,61 (s, 12 H, CH_3)
1,90 (m, 4 H, β-CH_2)

UV/VIS: Tab. 8, S. 92, Abb. 46, S. 91

$[FeTIM(pyNC)_2](PF_6)_2$ (6f):

$C_{26}H_{32}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	38,92	H	4,02	N 13,97
(802,37)	Gef.	C	38,57	H	4,36	N 14,00

IR: Abb. 24, S. 73, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 41, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

$[FeTIM(\mu\text{-}pyNC)]_n(PF_6)_{2n}$ (7f):

$C_{20}H_{28}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	34,40	H	4,04	N 12,04
(698,26)	Gef.	C	34,98	H	3,79	N 12,33

IR: Abb. 71, S. 131

FIR: Abb. 72, S. 131

UV/VIS: Abb. 73, S. 132

6.2.20 Bis(benzonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6h)

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 8 ml (78,4 mmol) Benzonitril 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der überschüssige Ligand wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in einer Stickstofffritte dreimal mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 70°C getrocknet.

$C_{28}H_{34}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	42,02	H	4,28	N	10,50
(800,4)	Gef.	C	42,40	H	4,54	N	10,65

IR: Abb. 26, S. 74, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 42, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92, Abb. 46, S. 91

6.2.21 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 6g,6l,6m $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$, L = Pyridin, 3,5-Dimethylpyridin, Thiazol

1,35 g (2,0 mmol) 2 werden in 10 ml des Liganden bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum entfernt und der blaue, feste Rückstand im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$[FeTIM(py)_2](PF_6)_2$ (6l):

$C_{24}H_{34}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	38,32	H	4,56	N	11,17
(752,35)	Gef.	C	38,08	H	4,69	N	11,05

IR: Abb. 29, S. 75, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 43, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

[FeTIM(me$_2$py)$_2$](PF$_6$)$_2$ (6m):

$C_{28}H_{42}N_6F_{12}FeP_2$	Ber.	C	41,60	H	5,24	N	10,40
(808,46)	Gef.	C	42,89	H	5,60	N	10,55

IR: Abb. 30, S. 75, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 43, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

[FeTIM(thz)$_2$](PF$_6$)$_2$ (6g):

$C_{20}H_{30}N_6F_{12}FeP_2S_2$	Ber.	C	31,42	H	3,92	N	11,00	S	8,38
(764,41)	Gef.	C	31,88	H	4,67	N	11,56	S	8,89

IR: Abb. 25, S. 74, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 42, S. 88

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.22 Bis(4-aminopyridin)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6n)

676 mg (1 mmol) 2 und 940 mg (10 mmol) 4-Aminopyridin werden in 20 ml Methanol 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird abfiltriert, der blaue Rückstand dreimal mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$C_{24}H_{34}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	36,94	H	4,39	N	14,36
(780,34)	Gef.	C	36,63	H	4,19	N	14,16

IR: Abb. 31, S. 76, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 43, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.23 FeTIM-Addukte 6o-q mit Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin und Chlorpyrazin als Liganden

Die Synthesen werden ausgehend von 676 mg (1 mmol) 2 entsprechend den in Tabelle 14 aufgeführten Reaktionsbedingungen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Komplexe werden durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und gegebenenfalls durch Absublimieren des überschüssigen Liganden im Hochvakuum isoliert und anschließend im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

Tab. 14: Reaktionsbedingungen zur Synthese der FeTIM-Addukte 6o-q mit Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin und Chlorpyrazin als Liganden

Ligand	Lösungsmittel	Ansatz FeTIM:Lig	Produkt
mepyz	mepyz	1:20	$[FeTIM(mepyz)_2](PF_6)_2$
me_2pyz	Methanol	1:10	$[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)_2$
Clpyz	Clpyz	1:20	$[FeTIM(meCN)(Clpyz)](PF_6)_2$

$[FeTIM(mepyz)_2](PF_6)_2$ (6o):

$C_{24}H_{36}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	36,84	H	4,64	N	14,32
(782,38)	Gef.	C	36,46	H	4,60	N	14,40

IR: Abb. 32, S. 76, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 43, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

[FeTIM(meCN)(me_2pyz)](PF_6)$_2$ (18p):

$C_{22}H_{35}N_7F_{12}FeP_2$	Ber.	C	35,55	H	4,75	N	13,19
(743,34)	Gef.	C	35,36	H	4,54	N	13,38

IR: Abb. 39, S. 78, Tab. 6, S. 84

FIR: Abb. 45, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

[FeTIM(meCN)(Clpyz)](PF_6)$_2$ (18q):

$C_{20}H_{30}N_7ClF_{12}FeP_2$	Ber.	C	32,04	H	4,03	N	13,08 Cl 4,73
(749,74)	Gef.	C	31,97	H	4,07	N	12,90 Cl 4,93

IR: Abb. 40, S. 79, Tab. 6, S. 84

FIR: Abb. 45, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.24 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von [FeTIM(L)$_2$](PF_6)$_2$ (6r, 6u, 6v)
(L = Imidazol, N-Methylimidazol und 4-Methylimidazol)

1 g (1,5 mmol) 2 werden mit einem fünffach molaren Überschuß des entsprechenden Liganden L (7,5 mmol) in 20 ml Methanol 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene tiefblaue Komplex wird durch Zugabe von 30 ml Chloroform ausgefällt, abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit Chloroform im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

$[FeTIM(imH)_2](PF_6)_2$ (6r):

Ausbeute: 990 mg (90%), blaues Pulver

$C_{20}H_{32}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	32,89	H	4,42	N	15,34
(730,31)	Gef.	C	32,75	H	3,75	N	15,17

IR: Abb. 33, S. 76, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 43, S. 89

^{1}H-NMR (90 MHz, Nitromethan-d_3) δ [ppm] = 6,97 (s, 2H, L)
6,70 (s, 2H, L)
5,99 (s, 2H, L)
4,10 (tr, 8H, α-CH_2)
2,93 (s, 12H, CH_3)
1,71 (m, 4H, β-CH_2)

^{1}H-NMR (80 MHz, Aceton-d_6) δ [ppm] = 7,05 (s, 2H, L)
6,98 (s, 2H, L)
6,11 (s, 2H, L)
4,21 (tr, 8H, α-CH_2)
2,97 (s, 12H, CH_3)
1,87 (m, 4H, β-CH_2)

UV/VIS: Tab. 8, S. 89

$[FeTIM(N\text{-}meim)_2](PF_6)_2$ (6u):

Ausbeute: 965 mg (86 %), blaues Pulver

$C_{22}H_{36}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	34,84	H	4,79	N	14,78
(758,36)	Gef.	C	34,50	H	4,41	N	14,55

IR: Abb. 36, S. 77, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 44, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92, Abb. 46, S. 91

$[FeTIM(4\text{-}meimH)_2](PF_6)_2$ (6v):

Ausbeute: 920 mg (82 %), blaues Pulver

$C_{22}H_{36}N_8F_{12}FeP_2$	Ber.	C	34,84	H	4,79	N	14,78
(758,36)	Gef.	C	34,66	H	5,04	N	14,75

IR: Abb. 37, S. 78, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 44, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.25 Bis(triazol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6s) und Bis(tetrazol)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,11-en)eisen(II)bis(hexafluorophosphat) (6t)

676 mg (1 mmol) 2 wird mit 691 mg bzw 701 mg (10 mmol) des Liganden in 20 ml Methanol 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der Komplex abfiltriert, intensiv (mindestens fünf mal) mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet. In einer Sublimationsbirne werden die noch enthaltenen Reste an überschüssigem Liganden bei 70°C absublimiert (ca. 2 Tage).

$[FeTIM(triH)_2](PF_6)_2$ (6s):

$C_{18}H_{30}N_{10}F_{12}FeP_2$	Ber.	C	29,52	H	4,14	N	19,13
(732,33)	Gef.	C	29,35	H	3,98	N	19,77

IR: Abb. 34, S. 77, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 44, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

$[FeTIM(tetH)_2](PF_6)_2$ (6t):

$C_{16}H_{28}N_{12}F_{12}FeP_2$	Ber.	C	26,15	H	3,85	N	22,89
(734,30)	Gef.	C	26,63	H	4,13	N	23,17

IR: Abb. 35, S. 77, Tab. 5, S. 79

FIR: Abb. 44, S. 89

UV/VIS: Tab. 8, S. 92

6.2.26 Synthese der Polymeren 9a-c $[FeTIM(\mu\text{-}L)]_n(PF_6)_n$, L = Imidazolat, Triazolat, Tetrazolat

Methode A:

Zu einer Suspension von 676 mg (1 mmol) 2 in 10 ml Methanol wird tropfenweise (mittels einer Spritze) eine Lösung von 3 mmol des Liganden und 135 mg (2,5 mmol) Natriummethylat in 10 ml Methanol zugegeben. (Wegen der besseren Dosierbarkeit kann wahlweise auch Lithiummethylat aus n-Butyllithium und Methanol in situ generiert werden). Man rührt etwa 18 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht fünfmal mit Methanol und trocknet im Hochvakuum.

Methode B:

1 mmol des Bisaddukts $FeTIM(L)_2(PF_6)_2$ (6r,s,t) mit L = imH, triH und tetH wird in 10 ml Methanol suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von 108 mg (2 mmol) Natriummethylat in 10 ml

Methanol und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Dann wird abfiltriert und wie bei Methode A aufgearbeitet.

$[FeTIM(\mu\text{-im})]_n(PF_6)_n$ (9a): Ausbeute 500 mg (97 %), türkisfarbenes Pulver

$C_{17}H_{27}N_6F_6FeP$	Ber.	C	39,55	H	5,27	N	16,28
(516,25)	Gef.	C	39,38	H	5,56	N	16,32

IR: Abb. 76, S. 141

FIR: Abb. 80, S. 144

UV/VIS: Abb. 81, S. 145

$[FeTIM(\mu\text{-tri})]_n(PF_6)_n$ (9b): Ausbeute 445 mg (86 %) blaues Pulver

$C_{16}H_{26}N_7F_6FeP$	Ber.	C	37,15	H	5,08	N	18,95
(517,28)	Gef.	C	36,75	H	4,83	N	19,39

IR: Abb. 77, S. 142

FIR: Abb. 80, S. 144

UV/VIS: Abb. 81, S. 145

$[FeTIM(\mu\text{-tet})]_n(PF_6)_n$ (9c1): Ausbeute 394 mg (76 %) blaues Pulver

$C_{15}H_{25}N_8F_6FeP$	Ber	C	34,76	H	4,87	N	21,62
(518,27)	Gef.	C	34,18	H	5,33	N	21,15

IR: Abb. 78, S. 142

FIR: Abb, 80, S. 144

UV/VIS: Abb. 81, S. 145

$[FeTIM(\mu\text{-tet})(meCN)_{0,5}]_n(PF_6)_n$ (9c2):

blaues Pulver

$C_{16}H_{26,5}N_{8,5}F_6FeP$	Ber.	C	35,67	H	4,96	N	22,10
(538,76)	Gef.	C	35,42	H	4,85	N	21,97

IR: Abb. 79, S. 143

7. Literatur

1) A.R. Blythe (Hrsg.), "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press, Cambridge, 1980.

2) C.R. Dayne, R.B. Seymour, US Pat. 2,366,049 (1944).

3) J.J. Regan, Plastic Technol., 26(1), 71 (1980).

4) S. Gross, Modern Plastic, 57(1), 134 (1980).

5) D.M. Bigg, Composites, 10(2), 95 (1979).

6) H.J. Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1983).

7) R.M. Scarisbrick, J. Phys. D. Appl. Phys., 6, 2098 (1973).

8) D.R. Bodnar, H.W. Denny, Modern Plastic, 57(1), 111 (1980).

9) M.W. Riley, Plastic Technol., 25(11), 39 (1979).

10) L. Brehmer, V. Steinbach, H. Höft, S. Kleber, Acta Polymerica, 34, 363 (1983).

11) H. Naarmann, Angew. Makromol. Chem., 109/110, 295 (1982).

12) S.Roth, K. Menke, Kunststoffe, 73, 520 (1983).

13) T. Tani, P.M. Grant, W.D. Gill, G.B. Street, T.C. Clarke, Solid State Commun., 33, 499 (1980).

14) J. Tsukamoto, H. Ohigashi, M. Matsumura, A. Takahashi, Jpn. Journ. Appl. Phys., 20, 213 (1981).

15) V.Y. Merrit, IBM J. Res. Develop., 22, 353 (1978).

16) P.J. Reucroft, H. Ullal, Solar Energy Materials, 2, 217 (1979/80).

17) S.N. Chen, A.J. Heeger, Z. Kiss, A.G. MacDiarmid, S.C. Gau, D.L. Peebles, Appl. Phys. Lett., 36, 96 (1980).

18) A.J. Frank, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83, 341 (1982).

19) Chem. Eng. News., 59(4), 39 (1981).

20) H. Münstedt, Chem. Prod., 12(10), 88 (1983).

21) P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83, 309 (1982).

22) F. Beniere, D. Boils, H. Canepa, J. Franco, A. LeCorre, J.P. Louboutin, J. Phys., Colloq., 1983 (C3), 567.

23) A.G. MacDiarmid., R.B. Kaner, R.J. Mammone, A.J. Heeger, J. Phys., Colloq. 1983 (C3), 543.

24) R. Noufi, D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 127, 2311 (1981).

25) C.K. Chiang, S.C. Gau, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Appl. Phys. Lett., 33, 18 (1978).

26) M. Ozaki, D.L. Peebles, B.R. Weinberger, C.K. Chiang, S.C. Gau, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Appl. Phys. Lett., 35, 83 (1979).

27) N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Oxford University Press, Oxford, 1979.

28) F. Gutman, L.E. Lyons, "Organic Semiconductors", Wiley & Sons, 1967.

29) C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, "Physik", 12. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1974.

30) Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", 4. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, 1976.

31) Nachr. Chem. Tech., 24, 591 (1976).

32) S. Mazumdar, Z.G. Soos, Synth. Met., 1, 77 (1979/80).

33) H. Sixl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 399 (1979).

34) E. Berkcan, L.N. Cooper, J. Less Common Met., 62, 349 (1978).

35) W. Buckel, "Supraleitung, Grundlagen und Anwendung", 2. Auflage, Physik-Verlag, Weinheim, 1977.

36) K. Bechgaard, Phys. Rev. L., 46, 852 (1981).

37) K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, J. Am. Chem. Soc., 103, 2440 (1981).

38) D. Jerome, Chemica Scripta, 17, 13 (1981).

39) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 41, L95 (1980).

40) D. Jerome, M. Ribault, K. Bechgaard, New Scientist, 10.July 1980, p. 104.

41) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, Chem. Rev., 79, 1 (1979).

42) H. Krebs, Z. Naturforsch., 23a, 332 (1968).

43) M. Weger in J.S. Shilling, R.N. Shelton (Hrsg.), "Physics of Solids under High Pressure", North Holland Publishing Company, 1981.

44) V. Oestreich, Physik in unserer Zeit, 11, 6 (1980).

45) E.A. Lynton, "Superconductivity", Methuen & Co, London, 1969.

46) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.K. Schriefer, Phys. Rev., 108, 1175 (1957).

47) J. Bardeen, J. Less Common Met., 62, 447 (1978).

48) W.A. Little, Phys. Rev., 134A, 1416 (1964).

49) E.B. Yagubskii, N.L. Khidekel, Russ. Chem. Rev., 41, 1011 (1972).

50) W.A. Little, J. Less-Common Met., 62, 361 (1978).

51) W.A. Little in H.J. Keller (Hrsg.), "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York, London, 1975.

52) C.K. Chiang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 407 (1979).

53) A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang., J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978).

54) D. Bloor, Europhys. News, 8(5), 1 (1977).

55) H. Nakanishi, F. Mizutani, M. Kato, K. Hasumi, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 983 (1983).

56) G. Wegner, Z. Naturforsch., 24b, 824 (1969).

57) M. Sato, K. Kaeriyama, K, Someno, Makromol. Chem., 184, 2241 (1983).

58) H. Naarmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 427 (1979).

59) D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman, J. Chem. Phys., 71, 1506 (1979).

60) R.R. Chance, L.W. Shacklette, G.G. Miller, D.M. Ivory, J.M. Sowa, R.L. Elsenbaumer, R.H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 348.

61) J.E. Frommer, R.L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, L.W. Shacklette, R.R. Chance, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 107 (1982).

62) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 854.

63) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Synth. Met., 1, 329 (1978/80).

64) M.L. Khidekel, E.I. Zhilyaeva, Synth. Met., 4, 1 (1981).

65) C. Kröhnke, V. Enkelmann, G. Wegner, Angew. Chem., 92, 941 (1980).

66) R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7568 (1979).

67) E. Fanghänel, G. Schukat, J. Schützendübel, W. Humsch, J. Prakt. Chem., 325, 976 (1983).

68) B. Morosin, Phys. Lett., A53, 455 (1975).

69) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman, Struct. Bonding, 50, 1 (1982).

70) W.B. Euler, J. Martinsen, L.J. Pace, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 231 (1982).

71) B.M. Hoffman, J.A. Ibers, Acc. Chem. Res., 16, 15 (1983).

72) T.J. Marks, Ann. New York Acad. Sci., 313, 594 (1978).

73) J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 105, 677 (1983).

74) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 6702 (1980).

75) T.J. Marks, K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, Synth. Met., 1, 337 (1979/80).

76) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, Jr., C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 105, 1551 (1983).

77) K.J. Wynne, R.S. Nohr, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 243 (1982).

78) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, J. Macromol. Sci., Chem., A16, 299 (1981).

79) R.S. Nohr, P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, M.E. Kenney, P.G. Siebenmann, J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981).

80) A.A. Berlin, A.L. Sherle, Inorg. Macromol. Rev., 1, 235 (1971).

81) T. Yamamoto, K.-I. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano, Inorg. Chim. Acta, 73, 75 (1983).

82) S. Myl'nikov, Russ. Chem. Rev., 50, 979 (1981).

83) Y. Okamoto, M.C. Wang, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 18, 249 (1980).

84) A.E. Underhill, D.M. Watkins, Chem. Soc. Rev., 9, 429 (1980).

85) J.M. Williams, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 26, 235 (1983).

86) R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, Phys. Rev. Lett. 34, 577 (1975).

87) S. Barišic, A. Bjeliš, J.R. Cooper, B. Leontic (Hrsg.), "Quasi-One-Dimensional Conductors" in "Lecture Notes in Physics", Vol. 95,96, Springer Verlag, Heidelberg, 1979.

88) D. Bloor, Chem. Br., 19, 725 (1983).

89) P. Calvert, Nature 284, 213 (1980).

90) C.B. Duke, H.W. Gibson in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 18, 3. Aufl., John Wiley & Sons, N.Y., 1982, S. 755.

91) S. Flandrois, P. Delhaes, Mater. Sci., 7, 33 (1981).

92) M. Hanack, Chimia 37, 238 (1983).

93) J.R. Ferraro, K.B. Mertes, Coord. Chem. Rev., 36, 357 (1981).

94) M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

95) J. H. Perlstein, Angew. Chem., 89, 534 (1977).

96) S. Roth, K. Menke, Naturwiss., 70, 550 (1983).

97) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Developm. 25, 51 (1981).

98) G. Wegner, Angew. Chem., 93, 352 (1981).

99) M.-H. Whangbo, Acc. Chem. Res., 16, 95 (1983).

100) K.J. Wynne, G.B. Street, Naval Research Reviews, 33, 38 (1981).

101) F.L. Vogel (Hrsg.), "Synthetic Metals", Elsevier Sequoia, Lausanne, 1979.

102) Luis Alcácer (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids", Nato Adv. Study Inst. Ser. Ser. C, Vol. 56, D. Reidel Publishing Company, Dortrecht, Holland, 1980.

103) J. T. Devreese, V.E. Evrard, V.E. Van Doren (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solid", Plenum Press, New York, 1979.

104) H.J. Keller (Hrsg.), "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York, London, 1975.

105) J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Plenum Press, New York, Vols. 1,2,3, 1982,1983.

106) H.G. Schuster (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer-Verlag, New York, 1975.

107) R.B. Seymour (Hrsg.) "Polymer Science and Technology, Vol. 15, Conducting Polymers", Plenum Press, New York, 1981.

108) H.J. Keller (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals", Nato ASI Ser., B25, Plenum Press, New York, 1977.

109) W.E. Hatfield (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York, 1979.

110) J.S. Miller, A.J. Epstein (Hrsg.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann. N.Y. Academy of Sciences, New York, 1978.

111) C. Hamann, J. Hein, H. Burghardt (Hrsg.), "Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter", F. Viehweg, Braunschweig, 1981.

112) K. Carneiro (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference on Low-Dimensional Synthetic Metals", Chem. Scripta, 17, (1981).

113) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, A.J. Epstein, E.M. Conwell (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors, Mol. Cryst. Liq. Cryst., a) 77, b) 79, c) 81, d) 83, f) 86, (1982).

114) "Symposium on Conducting Polymers", Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 73-138 (1982).

115) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, G. Adler (Hrsg.) "Proceedings of the Sixth International Conference on the Organic Solid State, Mol. Cryst. Liq. Cryst., a) 93, b) 96 (1983).

116) "Colloque International du CNRS sur la Physique et la Chimie des Métaux Synthétiques et Organiques, Les Arcs", in J. Phys., Colloq. C3 (1983).

117) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, D.J. Sandman, P. Cukor (Hrsg.), "Proceedings of the Symposium on Order in polymeric Materials", Mol. Cryst. Liq. Cryst., a) 105, b) 106 (1984).

118) D.D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).

119) A.T. Wartanjan, Zh. Fiz. Khim., 22, 769 (1948).

120) D. Wöhrle, Adv. Polym. Sci., 50, 45 (1983)

121) A.A. Berlin, Russ. Chem. Rev., 48, 1125 (1979).

122) B.S. Wildi, J.E. Katon, J. Pol. Chem., A2, 4709 (1964).

123) A. Epstein, B. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 325 (1960).

124) H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 684 (1968).

125) Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B38, 766 (1982).

126) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963.

127) K.J. Beales, D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer in H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), "Katalyse an Phthalocyaninen", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.

128) S.E. Harrison, J. Chem. Phys., 50, 4739 (1969).

129) W.B, Euler, M.E. Melton, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 104, 5966 (1982).

130) J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977).

131) J. Martinsen, L.J. Pace, T.E. Phillips, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am Chem. Soc., 104, 83 (1982).

132) T.E. Philips, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 99, 7734 (1977).

133) T.E. Philips, R.P. Scaringe, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 102, 3435 (1980).

134) L.-S. Lin, T.J. Marks, C.R. Kannewurf, J.W. Lyding, M.S. McClure, M.T. Ratajack, T.-C. Whang, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 954.

135) Y.-M. Wuu, S.-M. Peng, H. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 839 (1980).

136) W.E. Hatfield in loc cit. 107.

137) M. Hunziker, B. Hilti, G. Rihs, Helv. Chim. Acta, 64, 82 (1981)

138) M. Hunziker, H. Loeliger, G. Rihs, B. Hilti, Helv. Chim. Acta, 64, 2544 (1981).

139) S.K. Wright, C.J. Schramm, T.E. Phillips, D.M. Scholler, B.M. Hoffman, Synth. Met., 1, 43 (1979/80).

140) L.J. Pace, J. Martinsen, A. Ulman, B. M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 105, 2612 (1983).

141) L.J. Pace, A. Ulman, J.A. Ibers, Inorg. Chem., 21, 199 (1982).

143) A. Gleizes, T.J. Marks, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 97, 3545 (1975).

144) M. Cowie, A. Gleizes, G.W. Grynkewich, D.W. Kalina, M.S. McClure, R.P. Scaringe, R. Teitelbaum, S.L. Ruby, J.A. Ibers, C.W. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 2921 (1979).

145) T. Marks, D.W. Kalina in J.S. Miller (Hrsg.) "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 1, Plenum Press, London, 1982.

146) B.M. Hoffman, J. Martinsen, L.J. Pace, J.A. Ibers in J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 3, Plenum Press, N.Y., 1983, p. 459.

147) C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, Science, 200, 47 (1978).

148) M.-H. Whangbo, K.R. Stewart, Isr. J. Chem., 23, 133 (1983).

149) C.L. Honeybourne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 744.

150) R.D. Joyner, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 82, 5790 (1960).

151) R.D. Joyner, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 236 (1962).

152) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 23, 124 (1982).

153) C.W. Dirk, T. Inabe,Jr., T.J. Marks., J. Am. Chem. Soc., 105, 1539 (1983).

154) T. Inabe, C.R. Kannewurf, J.W. Lyding, M.K. Moguel, T.J. Marks, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 93, 355 (1983).

155) K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7071 (1979).

156) C.J. Schramm, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston, Il, USA, 1979.

157) C.W. Dirk, K.F. Schoch,Jr., T.J. Marks, in loc. cit 107, p. 209.

158) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch,Jr., T.J. Marks, in C.E. Carraher, J.E. Sheats, C.U. Pittman (Hrsg.), "Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science", Marcell Dekker, New York, Basel, 1982, p. 275.

159) C.W. Dirk, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch,Jr., C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 70, 1 (1983).

160) T.J. Marks, D.F. Webster, S.L. Ruby, S. Schultz, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 445.

161) P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, R.S. Nohr, M.E. Kenney, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980. 121.

162) J.P. Linksky, T.R. Paul, R.S. Nohr, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 19, 3131 (1980).

163) G. Meyer, D. Wöhrle, Mat. Sci., 7, 265 (1981).

164) J. Metz, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

165) K. Fischer, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 1860 (1983).

166) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, Z. Naturforsch., 38b, 378 (1983).

167) G. Pawlowski, Dissertation, Universität Tübingen, 1981.

168) P. Brant, R.S. Nohr, K.J. Wynne, D.C. Weber, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 255 (1982).

169) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, in: C.E. Carraher, J.E. Sheats, C.U. Pitman (Hrsg), "Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science", Marcell Dekker, New York, Basel, 1982, p. 299.

170) L.A. Schechtman, M.E. Kenney, Proc. Electrochem. Soc., 83, 340 (1983).

171) L.A. Schechtmann, M.E. Kenney, Proc. Symp. on Membranes and Ionic and Electric Conducting Polymers, Cleveland, Ohio, USA, May 1982, 340.

172) R.S. Nohr, K.J. Wynne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1210.

173) R.S. Nohr, P. Brant, D. Weber, K.Y. Wynne, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 129 (1982).

174) K.J. Wynne, P. Brant, R.S. Nohr, D. Weber, S. Haupt, IUPAC 28th. Macromolecular Symposium, Amherst, Mass., USA, Juli 1982.

175) M. Hanack, F.F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch., 34a, 983 (1979).

176) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 34a, 986 (1979).

177) H.J. Schulze, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1981.

178) K. Mitulla, Dissertation, Universität Tübingen, 1981.

179) M. Hanack, K. Mitulla, O. Schneider, Chemica Scripta, 17, 139 (1981).

180) K. Mitulla, M. Hanack, Z. Naturforsch., 35b, 1111 (1980).

181) M. Hanack, W. Kobel, J. Metz, M. Mezger, G. Pawlowski, H.-J. Schulze, L.R. Subramanian, Mat. Sci., 7, 185 (1981).

182) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, Chem. Ber., 115, 2836 (1982).

183) W. Koch, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1980.

184) K. Fischer, Dissertation, Universität Tübingen, 1984.

185) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.), "Handbook on Conducting Polymers", Marcel Dekker, New York, im Druck.

186) M. Hanack, W. Kobel, J. Metz, M. Mezger, G. Pawlowski, O. Schneider, H.-J. Schulze, L.R. Subramanian, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 126 (1982).

187) M. Hanack, A. Datz, W. Kobel, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze, J. Phys., Coll. 1983, (C3), 633.

188) M. Hanack, W. Kobel, J. Metz, O. Schneider, H.-J. Schulze, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 96, 263 (1983).

189) M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 105, 133 (1984).

190) O. Schneider, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

191) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 95, 804 (1983).

192) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 94, 68 (1982).

193) W. Kobel, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

194) M. Mezger, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

195) A. Datz, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1981.

196) J. Koch, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1981.

197) J. Koch, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2109 (1983).

198) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 36b, 441 (1981).

199) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 38b, 258 (1983).

200) F. Kubel, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

201) F. Kubel, J. Strähle, P. Cassoux, J. Phys. Colloq., C3, 1265 (1983).

202) F. Kubel, L. Valade, J. Strähle, P. Cassoux, C. R. Acad. Sc. Parris, t. 295, Ser.II, 179 (1982).

203) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 37b, 272 (1982).

204) U. Keppeler, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1982.

205) H.J. Schulze, Universität Tübingen, Arbeiten zur Dissertation.

206) O. Schneider, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2088 (1983).

207) U. Keppeler, Universität Tübingen, Arbeiten zur Dissertation.

208) D. Wöhrle, G. Koßmehl, G. Manecke, Makromol. Chem., 154, 111 (1972).

209) L.J. van der Pauw, Philips Technische Rundschau, 20, 230 (1958).

210) W. Kobel, O. Schneider, M. Hanack, unveröffentlicht.

211) E. Canadell, S. Alvarez, Inorg. Chem., 23, 573 (1984).

212) M.C. Böhm, Chem. Phys., 76 1 (1983).

213) B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, L.H. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 106, 3207 (1984).

214) U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler, M. Hanack, Tetrahedron Letters, im Druck.

215) A. Datz, J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Synth. Met., 9, 31 (1984).

216) J. Metz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., 105, 828 (1983).

217) O. Schneider, M. Hanack, Z. Naturforsch., 39b, 265 (1984).

218) X. Münz, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1984.

219) C. Hedtmann-Rein, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1984.

220) S. Alvarez, C. Lopez, Inorg. Chim. Acta., 63, 57 (1982).

221) V.J. Thöm, J.C.A. Boeyens, G.K. McDouall, R.D. Hancock, J. Am. Chem. Soc., 106, 3198 (1984).

222) M.-C. Rakowski, D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 97, 2570 (1972).

223) G.N. Schrauzer, J. Kohnle, Chem. Ber., 97, 3057 (1964).

224) I.W. Pang, K. Singh, D.V. Stynes, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 132.

225) G. Schrauzer, Acc. Chem. Res., 1, 97 (1968).

226) D.H. Busch, Acc. Chem. Res., 11, 392 (1978).

227) D. Mansuy, Pure Appl. Chem., 52, 681 (1980).

228) D.A. Baldwin, R.M. Pfeiffer, D.W. Reichgott, N.J. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5153 (1973).

229) D.W. Reichgott, N.J. Rose, J. Am. Chem. Soc., 99, 1813 (1977).

230) C.E. Holloway, D.V. Stynes, C.P.J. Vuik, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, 124.

231) M.J. Incorvia, J.I. Zink, Inorg. Chem., 16, 3161 (1977).

232) G. Ferraudi, Inorg. Chem., 18, 1576 (1979).

233) D.V. Stynes, Y.S. Hui, V. Chew, Inorg. Chem., 21, 1222 (1982).

234) D.V. Stynes, K. Singh, B. Ng, S. Wilshire, Inorg. Chim. Acta, 58, 179 (1982).

235) E.O. Fey, Ph.D. Thesis, Ann Arbor, Mi. USA, 1979.

236) H.W. Smith, B.D. Santarsiero, E.C. Lingafelter, Cryst. Struct. Commun., 8, 49 (1979).

237) S.C. Jackels, K. Farmery, E.K. Barefield, N.J. Rose, D.H. Busch, Inorg. Chem., 11, 2893 (1972).

238) J. Bremer, V. Dexheimer, K. Madeja, J. Pract. Chem., 323, 857 (1981).

239) D.P. Rillema, J.F. Endicott, J.R. Barber, J. Am. Chem. Soc., 95, 6987 (1973).

240) D.P. Rillema, J.F. Endicott, N.A.P. Kane-Maguire, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 495.

241) D.P. Rillema, J.F. Endicott, Inorg. Chem., 11, 2361 (1972).

242) T.G. Hoon, C.Y. Mok, Inorg. Chim. Acta, 62, 231 (1982).

243) B. Durham, J.F. Endicott, C.-L. Wong, D.P. Rillema, J. Am. Chem. Soc., 101, 847 (1979).

244) J.F. Endicott, B. Durham, M.D. Glick, T.J. Anderson, J.M. Kuszaj, W.G. Schmonsees, K.P. Balakrishnan, J. Am. Chem. Soc., 103, 1431 (1981).

245) K. Farmery, N.K. Kildahl, D.H. Busch, J. Coord. Chem., 10, 85 (1980).

246) M.D. Glick, W.G. Schmonsees, J.F. Endicott, J. Am. Chem. Soc., 96, 5661 (1974).

247) R.R. Gagné, J. L. Allison, D.M. Ingle, Inorg. Chem., 18, 2767 (1979).

248) A.E. Elia, B.D. Santarsiero, E.C. Lingafelter, V. Schomaker, Acta Cryst., B38, 3020 (1982).

249) B.K. Coltrain, S.C. Jackels, Inorg. Chem., 20, 2032 (1981).

250) Y.K. Bhoon, R.P. Singh, J. Coord. Chem., 11, 99 (1981).

251) A.M. Tait, D.H. Busch, Inorg. Synth., 18, 22 (1978).

252) K. Farmery, D.H. Busch, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, 1091.

253) W.H. Tamblyn, R.J. Klingler, W.S. Hwang, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 103, 3161 (1981).

254) T.S. Roche, J.F. Endicott, Inorg. Chem., 13, 1575 (1974).

255) C.Y. Mok, J.F. Endicott, J. Am. Chem. Soc., 100, 123 (1978).

256) K. Farmery, D.H. Busch, Inorg. Chem., 11, 2901 (1972).

257) J. H. Dimmit, Ph.D. Thesis, Univ. New. Hampshire, Durham, USA, 1980.

258) D.E. Hamilton, T.J. Lewis, N.K. Kildahl, Inorg. Chem., 18, 3365 (1979).

259) M. de Sousa Healy, A.J. Rest, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 21, 1 (1978).

260) A.M. Tait, D.H. Busch, Inorg. Chem., 16, 966 (1977).

261) W.A. Batschelt, N.J. Rose, Inorg. Chem., 22, 2078 (1983).

262) B.T. Taylor, N.J. Rose, D.H. Bush, Inorg. Chem., 7, 785 (1968).

263) P. Krumholtz, Struct. Bond., 9, 139 (1971).

264) E.L. Pace, L.J. Noe, J. Chem. Phys., 49, 5317 (1968).

265) E.-i. Ochiai, K.M. Long, C.R. Sperati, D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 91, 3101 (1969).

266) V.L. Goedken, S.-M. Peng, J. Am. Chem. Soc., 96, 7826 (1974).

267) T.S. Roche, J.F. Endicott, J. Am. Chem. Soc., 94, 8622 (1972).

268) V.L. Goedken, S.-M. Peng, Y.-ae Park, J. Am. Chem. Soc., 96, 284 (1974).

269) V. Jäger, G.H. Viehe in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band V/2a, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977.

270) E.-Ch. Müller, R. Kraft, G. Etzold, H. Drevs, R. Taube, J. Pract. Chem., 320, 49 (1978).

271) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 291.

272) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 160, 319 (1978).

273) K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, Macromol., 10, 879 (1977).

274) S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, Macromol., 11, 1063 (1978)

275) K. Sonogashira, K. Ohga, S. Takahashi, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 188, 237 (1980).

276) W.D. Huntsman in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), "The Chemistry of Functional Groups, Supplement C", John Wiley & Sons, 1983.

277) L. Skatebol, E.R.H. Jones, M.C. Whiting, Org. Synth., Coll. Vol., 4, 792 (1963).

278) R. Taube, H. Drevs, G. Marx, Z. Anorg. Allg. Chem., 436, 5 (1977).

279) R. Taube, H. Drevs, Z. Anorg. Allg. Chem., 429, 5 (1977).

280) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L.R. Subramanian, Angew. Chem., 91, 343 (1979).

281) M.L.H. Green, T. Mole, J. Organomet. Chem., 12, 404 (1968).

282) L.J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen & Co, London, 1968.

283) E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler (Hrsg.), "The Organic Chemistry of Iron", Vol. 1, Academic Press, New York, 1978.

284) J. Halpern, Acc. Chem. Res., 15, 238 (1982).

285) W.P. Weber, G.W. Gokel, I.K. Ugi, Angew. Chem., 84, 587 (1972).

286) G.W. Gokel, R.P. Widera, W.P. Weber, Org. Synth., 55, 96 (1976).

287) I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer, K. Offermann, Chem. Ber., 94, 2814 (1961).

288) I. Ugi, R. Reyr, M. Lipinski, F. Bodesheim, F. Rosendahl, Org. Synth., 41, 3 (1961).

289) S. Okuda, M.M. Robinson, J. Org. Chem., 24, 1008 (1959).

290) H.L. Yale, J. Org. Chem., 36, 3238 (1971).

291) B. Stanovnik, J. Zmitek, M. Tisler, Heterocycles, 16, 2173 (1981).

292) I.N. Juchnovski, I.G. Binev, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.),"The Chemistry of Functional Groups, Supplement C", John Wiley & Sons, 1983, S. 107.

293) C.O. Della Védova, S. Del V. Alonso, D.I. Roncaglia, P.J. Aymonino, Inorg. Chim. Acta, 73, 221 (1983).

294) A. Shamim, A. Ben Hussein, Inorg. Chim. Acta, 91, 179 (1984).

295) F.D. Ayres, P. Pauling, G.B. Robertson, Inorg. Chem., 3, 1303 (1964).

296) A.B.P. Lever, J. Levis, R. Nyholm, J. Chem. Soc., 1962, 1235.

297) A.B.P. Lever, J. Lewis, R. Nyholm, J. Chem. Soc., 1963, 5042.

298) G. Beech, C.T. Mortimer, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1115.

299) F. Akhtar, F. Haq, A.C. Skapski, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1353 (1972).

300) F.A. Cotton, F. Zingales, J. Am. Chem. Soc., 83, 351 (1961).

301) L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, J. Chem. Phys., 21, 1170 (1953).

302) A.B.P. Lever, J. Levis, R. Nyholm, Nature, 189, 58 (1961).

302) M. Keeton, A.B.P. Lever, D.S. Ramaswamy, Spectrochim. Acta, 26A, 2173 (1970).

303) R.A. Nalepa, J,D. Laposa, J. Mol. Spectr., 50, 106 (1974).

304) M. Goldstein, W.D. Unsworth, Inorg. Chim. Acta, 4, 342 (1970).

305) J.R. Ferraro, J. Zipper, W. Wozniak, Appl. Spectr. 23, 169 (1969).

306) J.R. Ferraro, K.C. Davis, Inorg. Chim. Acta, 3, 685 (1969).

308) J.E. Ruede, D.A. Thouton, J. Mol. Struct., 34, 75 (1976).

309) M. Goldstein, W.D. Unsworth, Spectrochim,. Acta, 28A, 1107 (1972).

310) M.D. Child, G.C. Percy, Spectrosc. Lett., 10, 71 (1977).

311) M.J. Incorvia, J.I. Zink, Inorg. Chem., 17, 2250 (1978).

312) H.O. Kalinovski, S. Berger, S. Braun, "^{13}C-NMR-Spektroskopie", G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984.

313) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 92, 391 (1980).

314) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 91, 3988 (1969).

315) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 95, 1086 (1973).

316) H. Taube, Ann. N.Y. Acad. Sci., 313, N.Y. Academy of Sciences, New York, 1978, S. 481.

317) T.J. Meyer, Acc. Chem. Res., 11, 94 (1978).

318) U. Fürholz, H.-B. Bürgi, F.E. Wagner, A. Stebler, J.H. Ammeter, E. Krausz, R.J.H. Clark, M.J. Stead, A. Ludi, J. Am. Chem. Soc., 106, 121 (1984).

319) J.W. Lauher, Inorg. Chim. Acta, 39, 119 (1980).

320) E. Krausz, C. Burton, J. Bromhead, Inorg. Chem., 20, 434 (1981).

321) B.C. Bunker, S.C. Drago, D.N. Hendrickson, S.L. Kessel, R. Richman, J. Am. Chem. Soc., 100, 3805 (1978).

322) T.J. Strekas, T.G. Spiro, Inorg. Chem., 15, 974 (1976).

323) J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche, M. Bünzel, Angew. Chem., 92, 320 (1980).

324) A.S. Chia, R.F. Trimble, J. Chem. Phys., 65, 863 (1965).

325) P. Ford, D.F.P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 90, 1187 (1968).

326) A. Santo, A.A. Mighell, C.W. Reimann, Acta Crystallogr. Ser. B., 26, 979 (1970).

327) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Spectrochim. Acta, 38A, 1265 (1982).

328) R.C. Lord, A.L. Marston, F.A. Miller, Spectrochim. Acta, 9, 113 (1957).

329) J. Zarembowitsch, L. Bokobza-Sebagh, Spectrochim. Acta, 32A, 605 (1976).

330) S. Ambe, F. Ambe, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1109 (1973).

331) J.H. Wang, W.S. Brinigar, Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 958 (1960).

332) C.M. Tom, C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 96, 7827 (1974).

333) H. Fischer, G.M. Tom, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 98, 5512 (1976).

334) A.I. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute, W.B. Person, J. Am. Chem. Soc., 83, 3586 (1961).

335) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, Mol. Cryst., Liq. Cryst., 81 (1982).

336) I. Ugi, DAS 1 158 500, 6. April 1962.

337) L. Malatesta, F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley Interscience, London, 1969.

338) D.E. Richardson, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 105, 40 (1983).

339) A.P. Szecsy, A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 104, 3063 (1982).

340) R. Phan Tan Luu, J.M. Surzuv, J.M. Metzger, J.P. Aune, C. Dupuy, Bull. Soc. Chim France, 9, 3274 (1967).

341) G. Yagil, Tetrahedron, 23, 2855 (1967).

342) H. Walba, R.W. Isensee, J. Org. Chem., 21, 702 (1956).

343) E. Lieber, S.H. Patinkin, H.H. Tao, J. Am. Chem. Soc., 73, 1792 (1951).

344) A.P. Szecsy, A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 103, 1679 (1981).

345) S.S. Isied, C.G. Kuehn, J. Am. Chem. Soc., 103, 1679 (1981).

346) R.J. Saxton, L.J. Wilson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 3559.

347) S.E. Dessens, C.L. Merrill, R.J. Saxton, R.L. Ilaria, J.W. Lindsey, L.J. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 104, 4357 (1982).

348) G. Kolks, S.J. Lippard, J.V. Waszczak, H.R. Lilienthal, J. Am. Chem. Soc., 104, 717 (1982).

349) G. Kolks, C.R. Frihart, P.K. Coughlin, S.J. Lippard, Inorg. Chem., 20, 2933 (1981).

350) J.T. Landrum, D. Grimmet, K.J. Haller, W.R. Scheidt, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 103, 2640 (1981).

351) R.J. Sundberg, R.F. Bryan, I.F. Taylor, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 96, 381 (1974).

352) B.K.S. Lundberg, Acta Chem. Scand., 26, 3902 (1972).

353) F. Seel, V. Sperber, Angew. Chem., 80, 96 (1968).

354) G.P. Brown, S. Aftergut, J. Polym. Sci., A2, 1839 (1964).

355) W.J. Eilbeck, F. Holmes, A.E. Underhill, J. Chem. Soc. (A), 1967, 757.

356) D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, P.J. Hayward, G.W. Rayner-Canham, Inorg. Chem., 7, 2447 (1968).

357) J.T. Landrum, K. Hatano, W.R. Scheidt, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 102, 6729 (1980).

358) J.T. Landrum, C.A. Reed, K. Hatano, W.R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., 100, 3232 (1978).

359) I.A. Cohen, D. Ostfeld, ACS Symp. Ser., 5, 221 (1974).

360) D.W. Urry, H. Eyring, J. Theoret. Biol., 8, 198 (1965).

361) D.W. Urry, H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci., 49, 253 (1963).

362) A.E. Martin, S.J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 106, 2579 (1984).

363) R.J. Balahura, W.L. Purcell, M.E. Victoriano, M.L. Lieberman, V.M. Loyola, W. Flemming, J.W. Fronabarger, Inorg. Chem., 22, 3602 (1983).

364) E.J. Graeber, B. Morosin, Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 139, 567 (1983).

365) W. Schöniger, Microchim. Acta, 1955, 128: 1956, 869.

366) T. Leipert, Microchem. Pregl. Festschrift 1929, 266.

367) H. Wagner, Microchim. Acta, 1957, 19.

368) D.F. Shriver, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", McGraw Hill, New York, 1969.

369) J.A. Riddick, W.B. Bunger, "Organic Solvents", 3. Aufl., Wiley Interscience, New York, 1977.

370) W. Bunge in: Houben Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 1/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.

371) G.A. Olah, S.J. Kuhn, S.H. Flood, B.A. Hardie, J. Am. Chem. Soc., 86, 1039 (1964).

372) L. Brandsma, "Preparative Acetylenic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1971.

373) W. Franke, W. Ziegenbein, H. Meister, Angew. Chem., 72, 391 (1960).

374) C. Eaborn, D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem., 2, 97 (1964).

375) R.H. Mitchell, F. Sondheimer, Tetrahedron, 26, 2141 (1970).

376) D.C. Owsley, C.E. Castro, Org. Synth., 52, 128 (1972).

377) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, Angew. Chem., 77, 492 (1965).

378) H.L. Yale, E.R. Spitzmüller, J. Heterocycl. Chem., 13, 443 (1976).

379) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1981, S. C190.

Lebenslauf

Jürgen Wilhelm Koch, geboren am 11. Dezember 1956 in Großgartach (Kreis Heilbronn), Sohn des Küfers Erich Koch und seiner Ehefrau Hilde, geb. Bohnet.

1963 - 1966	Grundschule in Großgartach
1966 - 1975	Robert-Mayer-Gymnasium in Heilbronn
Mai 1975	Reifeprüfung
ab Okt. 1975	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
April 1978	Vordiplom
Dez. 1980	Diplom
Feb. 1981 - Sept. 1981	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Synthese von polymeren Dihydrodibenzo[b.i][1.4.8.11]-tetraazacyclotetradecinato(μ-pyrazin)-eisen(II)-derivaten
Okt. 1981 - Mai 1984	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
Aug. 1982	Eheschließung mit Karin Greindl aus Langenau

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rieker, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 4321